Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

176. BAND, 2. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. AUGUST 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 176 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Jackwerth, E., und H. Specker, Zur Bestimmung komplexgebundener Solvensmolekeln an extrahierten anorganischen Verbindungen. III. Mitteilung. Mit 8 Textabbildungen 81

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinaldine as Reagents for the Colorimetric Estimation of Chromium. With 2 Figures in the Text 87

Tripathi, K. K., and D. Banerjea, Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent. Part III. Polarographic Studies on the Nature of the Nickel Complex and Spectrophotometric Determination of the Metal. With 2 Figures in the Text 91

Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Calcium mit Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil). Mit 6 Textabbildungen 96

Halfter, G., und W. Kuttler, Verwendung eines automatischen Titriergerätes für Titrationen mit Kaliumpermanganat. Mit 1 Textabbildung 111

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster/Westf.

Zur Bestimmung komplexgebundener Solvensmolekeln an extrahierten anorganischen Verbindungen

III. Mitteilung*

Von

EWALD JACKWERTH und HERMANN SPECKER

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. April 1960)

In zwei früheren Mitteilungen berichteten wir über Verfahren zur Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen. Wir konnten zeigen, daß die konduktometrische Extraktionstitration und die Methode der kontinuierlichen Variation nach OSTROMISSLENSKY[3] und JOB[1] bei sinnvoller Anwendung Auskunft über die Zusammensetzung der extrahierten anorganischen Verbindungen und ferner über die Anzahl koordinativ gebundener Solvensmolekeln in den organischen Phasen zu geben vermögen. Unsere Ergebnisse waren Verbindungen der allgemeinen Formel

$$M_m(Me_nX_pL_q)$$

(M_m Wasserstoff- oder Alkaliionen, Me_n Schwermetallkationen, X_p Halogenid- oder Pseudohalogenidliganden, L_q Solvensmolekeln.) Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollen die von uns eingeführte Methode zur Bestimmung der Solvensligandenzahl ergänzen und zeigen, unter welchen Bedingungen man nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation zu eindeutigen Ergebnissen für das Verhältnis q/n (Solvensligandenzahl) kommen kann.

Allgemeine Bemerkungen und Analyse der organischen Phase

Zur Bestimmung des Verhältnisses q/n bestehen nach dem oben erwähnten Verfahren zwei Möglichkeiten: Entweder extrahiert man bei konstantem Überschuß von X und variiert Me in der wäßrigen Phase und L (C_L = Konzentration des aktiven Lösungsmittels in einem inerten Lösungsmittel) in der organischen Phase entsprechend der Konzentrationsbedingung

$$C_{Me} + C_L = \text{const. (Kationenvariation)}$$

* 1. Mitt.: SPECKER, H., u. E. JACKWERTH: diese Z. **167**, 416 (1959). — 2. Mitt.: JACKWERTH, E., u. H. SPECKER: diese Z. **168**, 340 (1959).

oder man variiert X und L bei überschüssigem Me:

$$C_X + C_L = \text{const. (Anionenvariation).}$$

Beide Versuchsreihen führen nur dann zum selben Ergebnis, wenn sich p/n (Halogenidligandenzahl) innerhalb der weiten Konzentrationsbereiche ($C_X \gg C_{Me}$ bzw. $C_{Me} \gg C_X$) nicht ändert.

Für eine eindeutige Aussage von q/n muß demnach der anorganische Extraktionsmechanismus (p/n) für beide Konzentrationsbereiche bekannt sein (siehe weiter unten). Weiterhin gilt auch hier die Bedingung, wie allgemein für die Anwendung des Verfahrens der kontinuierlichen Variation auf zweiphasige Systeme, daß sich das Verteilungsverhalten innerhalb einer Variationsreihe nicht ändert. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen durch den großen Überschuß einer Komponente und die Konstanthaltung des p_H-Wertes in der wäßrigen Phase erfüllt. Als Meßgröße für die Konzentration der extrahierten Komplexverbindungen in der organischen Phase kann in üblicher Weise jede physikalische oder chemische Eigenschaft der Verbindung oder eines Bestandteiles der Verbindung dienen, die mit der Konzentration der extrahierten Verbindung eindeutig verknüpft ist. Es ist nur notwendig, die relativen Konzentrationsänderungen innerhalb einer Meßreihe zu verfolgen. Dieser Vorteil vereinfacht das Verfahren wesentlich.

Wir haben uns zunächst in Fortsetzung der Versuche zur Bestimmung der Solvensligandenzahl anorganischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln besonders mit den analytischen Möglichkeiten zur Konzentrationsbestimmung der extrahierten Verbindungen befaßt. Farbige Verbindungen, deren Bestandteile in dem gemessenen Wellenlängenbereich nicht absorbieren, lassen sich in dem Extrakt direkt photometrisch bestimmen. Beispiele dafür sind die Variationsreihen für Eisen(III)-rhodanid und Trijodomercurat, deren organische Phasen bei 546 bzw. 436 nm photometriert wurden. Farblose anorganische Verbindungen, deren Kationen mit 8-Hydroxychinolin reagieren, können in der organischen Phase mit diesem Reagens umgesetzt und quantitativ photometrisch nachgewiesen werden. Man pipettiert je nach der Konzentration der extrahierten Verbindungen einen aliquoten Teil der organischen Phase in einen Meßkolben und füllt mit einer genügend konzentrierten Lösung von 8-Hydroxychinolin in einem entsprechenden Lösungsmittel zur Marke auf. Eine Trübung der Lösung durch Phasenentmischung kann durch Zusatz von Methanol behoben werden. Tritt bereits während der Ausschüttelung eine Entmischung der organischen Phase in zwei Phasen auf, dann läßt man beide organischen Phasen in einen Meßkolben ab, füllt mit einem Alkohol als Lösungsvermittler auf und nimmt zur Analyse von dieser Lösung einen aliquoten Teil. Bei der Extraktion von Jodiden empfiehlt sich die Zugabe von etwas Ascorbinsäure, um die

Eigenfarbe etwa freiwerdenden Jods auszuschalten. Wir benutzten diese Methode unter anderem für die Bestimmung des Indiums und des Quecksilbers. Dieses Verfahren bietet wegen der großen Reaktionsbreite und Empfindlichkeit des 8-Hydroxychinolins weite Anwendungsmöglichkeiten. Bei Elektrolyten mit meßbarer Leitfähigkeit in den organischen Phasen kann der Verlauf der Leitfähigkeitskurve die relative Konzentrationsänderung innerhalb einer Variationsreihe angeben. Ein Beispiel ist die Extraktion von Trijodmercurat; das Ergebnis stimmt völlig mit den oben erwähnten anderen Konzentrationsbestimmungen des Trijodomercurats überein (siehe weiter unten). Nicht mehr eindeutig werden die Ergebnisse der Kationenbestimmung, wenn neben der zu bestimmenden Verbindung hohe Blindwerte auftreten. So wird z.B. bei der Extraktion von Quecksilber(II)-jodid bei überschüssigem Quecksilber(II)-nitrat mit Tributylphosphat auch Quecksilbernitrat blind extrahiert. Eine Korrektur dieses Blindwertes aus den Werten der Extraktion ohne Jodidzusatz ist nur unter Vorbehalt möglich, da andere Lösungspartner diese Extraktion in nicht übersehbarer Weise beeinflussen können. Aus diesem Grunde bestimmt man in solchen Fällen vorteilhaft eine der extrahierten Verbindung spezifische Eigenschaft oder die relative Konzentration eines Bestandteiles dieser Verbindung, der innerhalb der Reihe variiert wird. Leider gelang eine exakte Jodidbestimmung in Gegenwart von Quecksilber in der organischen Phase nicht. Wir geben daher die Solvensligandenzahl des mit Tributylphosphat extrahierten Quecksilber(II)-jodids mit gewisser Reserve wieder. Für eine eindeutige Aussage bei der Bestimmung der Solvensligandenzahl extrahierter anorganischer Verbindungen ist es zweckmäßig, für dieselbe Verbindung mehrere der oben angeführten Möglichkeiten der Konzentrationsbestimmung sowie die Kationen- und Anionenvariation heranzuziehen. Die weiter unten angegebenen Beispiele sollen dies näher erläutern.

Beispiele

Eisen(III)-rhodanid wird aus wäßrigen Lösungen mit Tributylphosphat (TBP) nur als $Fe(SCN)_3$[2,6] extrahiert. Variiert man bei überschüssigem Ammoniumrhodanid Eisen(III) in der wäßrigen Phase und gegenläufig Tributylphosphat in einem inerten Lösungsmittel (Isooctan) und trägt die Konzentrationen der organischen Phasen gegen die Ausgangsverhältnisse auf, dann erhält man ein Verhältnis Fe:TBP = 1:3, demnach $q/n = 3$ (Abb.1). Im anderen Fall unter Variation von Rhodanid und Tributylphosphat bei Überschuß von Eisen(III) ergibt sich das Maximum der Konzentration der extrahierten Verbindung bei dem Molverhältnis SCN:TBP = 1:1 und somit wieder $q/n = 3$ (Abb.2). Hieraus läßt sich mit Sicherheit schließen, daß die Verbindung $Fe(SCN)_3(TBP)_3$ in der organischen Phase vorliegt. Ferner

bestätigt sich indirekt das frühere Ergebnis, daß unabhängig von der Konzentration des Rhodanids mit Tributylphosphat nur $Fe(SCN)_3$ extrahiert wird.

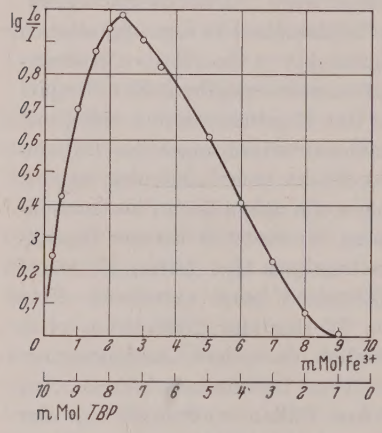


Abb. 1

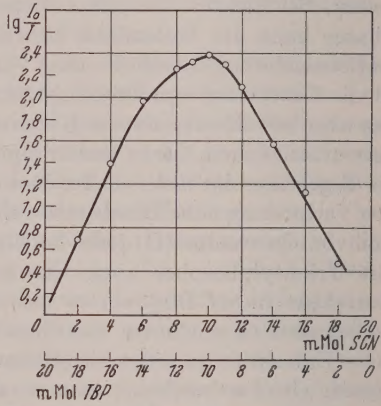


Abb. 2

Abb. 1. Eisen und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. Fe : TBP = 1 : 3. Extinktion der organischen Phasen (546 nm)

Abb. 2. Rhodanid und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. SCN : TBP = 1 : 1. Extinktion der organischen Phasen (546 nm)

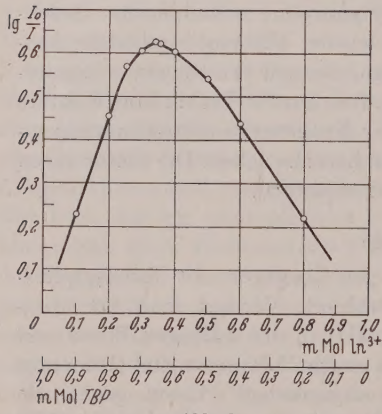


Abb. 3

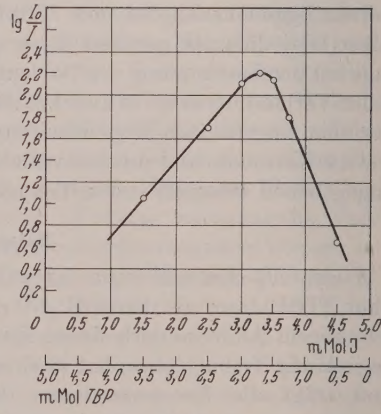


Abb. 4

Abb. 3. Indium und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. In : TBP = 1 : 2. Extinktion des Indium-8-hydroxychinolates (436 nm)

Abb. 4. Jodid und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. J : TBP = 2 : 1. Extinktion des Indium-8-hydroxychinolates (436 nm)

Bei der *Extraktion von Indium* aus jodhaltigen wäßrigen Lösungen mit Cyclohexanon oder Tributylphosphat wird innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches Tetrajodoindat $[Me(InJ_4)]$ extrahiert[6]. Abb. 3

zeigt die Verteilungskurve zur Bestimmung der Solvensligandenzahl bei kontinuierlicher Variation von Indium und Tributylphosphat in Gegenwart überschüssigen Jodids. Das Maximum liegt beim Molverhältnis In:TBP = 1:2, demnach $q/n = 2$ und die Verbindung $M[InJ_4(TBP)_2]$. Variiert man dagegen Jodid und Tributylphosphat bei Überschuß von Indium und trägt die extrahierte Menge Tetrajodoindat gegen die Ausgangslösungen auf, dann ergibt sich das Maximum beim Molverhältnis J:TBP = 2:1, also ebenfalls die Verbindung $M[InJ_4(TBP)_2]$ (Abb. 4).

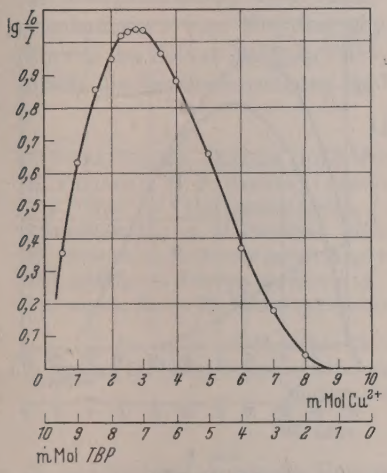


Abb. 5

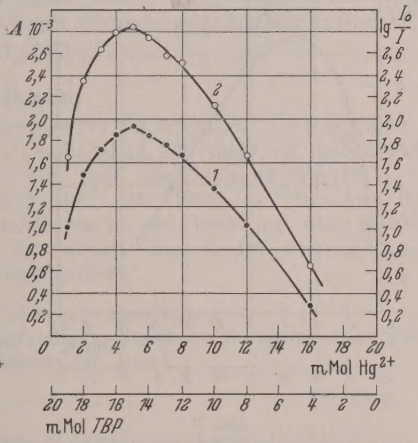


Abb. 6

Abb. 5. Kupfer und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. Extinktion der organischen Phasen

Abb. 6. Quecksilber und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. Hg: TBP = 1:3. *1* Extinktion der organischen Phasen (436 nm); *2* Elektr. Leitfähigkeit der organischen Phasen

Nicht so eindeutige Ergebnisse liefert das Verfahren bei der Extraktion von *Kupfer(II)-chlorid* mit organischen Lösungsmitteln. Aus den Absorptionsspektren läßt sich schließen, daß neben Trichlorocuprat(II) auch Tetrachlorocuprat(II) von Tributylphosphat extrahiert wird[7]. Bei der Variationsreihe von Kupfer und Tributylphosphat aus chloridhaltiger Lösung erhält man ein Extraktionsmaximum zwischen den Werten Cu:TBP = 1:2 und Cu:TBP = 1:3 (Abb. 5). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Extraktion von Eisen(III) aus chloridhaltigen Lösungen[4] und von Cadmium aus Jodidlösungen[7], bei denen in Abhängigkeit von der Halogenidkonzentration mehrere Halogenometallate in der organischen Phase vorliegen. Eine Bestätigung dieser Ergebnisse aus einer Anionen-Variationsreihe mußte zunächst aus experimentellen Gründen wegen des sehr kleinen Verteilungskoeffizienten und des etwa gleich großen Blindwertes zurückgestellt werden.

Bei der *Extraktion von Quecksilber(II)* aus jodidhaltigen wäßrigen Lösungen wird bei überschüssigem Jodid nur Trijodomercurat, bei überschüssigem Quecksilber(II)-jodid extrahiert[5]. In den Abb. 6 u. 7 bzw. 8 sind die Variationsreihen dargestellt. Im ersten Fall erhält man in der organischen Phase nach drei Bestimmungsmethoden die Verbindung $M[HgJ_3 \cdot (TBP)_3]$, mit überschüssigem Quecksilber(II)-nitrat nach Korrektur des Blindwertes die Zusammensetzung $HgJ_2(TBP)_4$. Diese Ergebnisse stehen zum Teil im Gegensatz zu einigen von uns isolierten

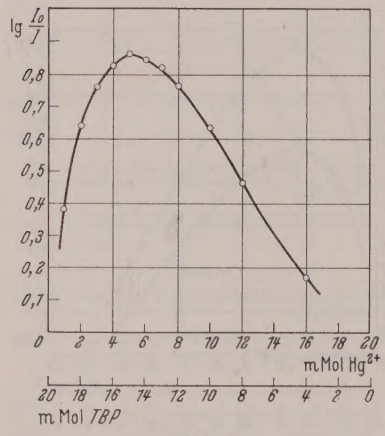


Abb. 7

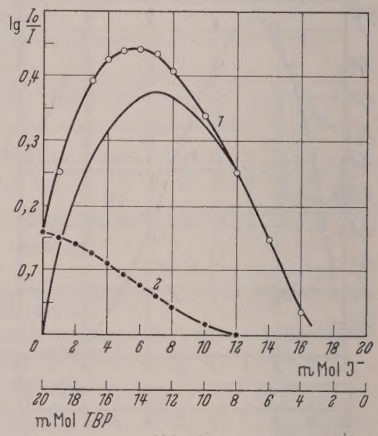


Abb. 8

Abb. 7. Quecksilber und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. Hg : TBP = 1 : 3. Gesamtmenge Quecksilber in den organischen Phasen. Extinktion des Quecksilber-8-hydroxychinolates (436 nm)

Abb. 8. Jodid und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation. J : TBP = 1 : 2. *1* Extinktion des Quecksilber-8-hydroxychinolates (436 nm); *2* Blindextraktion des Quecksilbers

kristallisierten Solvensaddukten. Wir konnten z. B. in fester Form nur Verbindungen der allgemeinen Formel $M(HgJ_3)$ mit einem Solvensliganden isolieren. Diese und andere Abweichungen bei Solvensverbindungen in Lösungen von kristallisierten isolierten Solvensaddukten erklären sich aus den unterschiedlichen räumlichen und energetischen Verhältnissen in Lösungen und Kristallgittern.

Zusammenfassung

Die analytischen Möglichkeiten zur Bestimmung der Solvensligandenzahl extrahierter anorganischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation wird an einzelnen Beispielen erläutert. Aus den Maxima der Verteilungskurven ergeben sich bei der Kationen- und Anionenvariation nur dann gleiche und eindeutige Ergebnisse, wenn unabhängig von der Konzentration der

einzelnen Lösungsparameter nur eine anorganische Verbindung extrahiert wird. Beispiele dafür sind $Fe(SCN)_3(TBP)_3$ und $M[InJ_4(TBP)_2]$. Kupfer(II)-chlorid wird dagegen aus chloridhaltigen Lösungen als Trichloro- und Tetrachlorocuprat(II) extrahiert. Das Maximum der Variationsreihe ist nicht eindeutig und ergibt Solvensligandenzahlen zwischen 2 und 3. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Extraktion von Eisen(III)-chlorid[4] und Cadmiumjodid. Bei der Extraktion von Quecksilber(II)-jodid mit organischen Lösungsmitteln liegen in Abhängigkeit von der Jodidkonzentration zwei scharf getrennte anorganische Extraktionsmechanismen vor. Mit überschüssigem Jodid ergeben die Variationskurven das Solvat $M[HgJ_3(TBP)_3]$, mit überschüssigem Quecksilber(II)-nitrat die Zusammensetzung $HgJ_2(TBP)_4$.

Literatur

[1] Job, P.: Ann. Chimica (10) **9**, 113 (1928); (11) **6**, 97 (1936). — [2] Melnick, L., H. Freiser u. H. F. Beeghly: Analyt. Chemistry **25**, 856 (1953); vgl. diese Z. **146**, 374 (1955). — [3] Ostromisslensky, I.: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 268 (1911). — [4] Specker, H., u. M. Cremer: diese Z. **167**, 110 (1959). — [5] Specker, H., M. Cremer u. E. Jackwerth: Angew. Chemie **71**, 492 (1959); vgl. diese Z. **174**, 129 (1960). — [6] Specker, H., u. E. Jackwerth: diese Z. **167**, 416 (1959). — [7] Specker, H., u. E. Jackwerth: unveröffentlicht.

Professor Dr. Hermann Specker,
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck,
Marsbruchstraße 186, Bau I

Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinaldine as Reagents for the Colorimetric Estimation of Chromium

By
J. P. Tandon and **R. C. Mehrotra**

With 2 Figures in the Text

(Received April 11, 1960)

During an extensive study of the formation and properties of chromium (II) oxinate[11], it was desirable to investigate the corresponding properties of chromium (III) oxinate also. The precipitation of chromium (III) oxinate has been studied by Taylor-Austin[12], who recommended precipitation from sodium hydroxide and ammonium acetate medium. In view of the marked effect of the p_H of the medium on the precipitation of metallic oxinates (Al, Ti, Fe, Co and Ni[4a], Mn and Mo[4b] Cu[2]), a similar study has been carried out for chromium (III) oxinate[11] also, and it has been found that complete precipitation occurs in the p_H range of 4—8, although boiling the mixed solution is essential,

throughout the range. The chromium (III) oxinate precipitate can be weighed at 110° C, and was shown to correspond quantitatively to $Cr(C_9H_6ON)_3$. The dried chromium (III) oxinate[11] was found to be readily soluble in organic solvents, like chloroform, carbon tetrachloride and benzene, and a preliminary study indicated that the system obeys Beer-Lambert law.

In view of the completeness of precipitation of chromium (III) oxinate it was considered of interest to develop a colorimetric method for estimation of chromium. A survey of the literature revealed that diphenylcarbazide[13], sodium diethyldithiocarbamate[7], ferric perchlorate[6] and p-aminophenetole hydrochloride[14] have been suggested for the estimation of Cr^{VI}. The reagents suggested for Cr^{III} are, Trilon B[3] and EDTA[9]. Besides these chromium can also be estimated colorimetrically as chromate or dichromate[8], trivalent phosphate[5] and trioxalato complex[11].

Employing oxine also, a method has been recently suggested by Blair and Pantony[1]. These workers have, however, found the presence of Fe^{III} ions essential for the complete precipitation of chromium. The precipitate is first dried and after being extracted with chloroform and benzene, it is freed from the oxinates of interfering metals, including iron, chromatographically, over a column of alumina. As described in an earlier publication from these laboratories[11], chromium (III) oxinate is precipitated quantitatively over a wide range of p_H. A method has, therefore, been developed directly for the extraction of chromium (III) oxinate from the reaction mixture in the presence of the mother-liquor itself and subsequently, the colorimetric estimation of the extracted solution is carried out at 425 nm. The conditions of complete extraction and the interference of a number of cations have also been studied.

Experimental

Materials and Reagents

8-Hydroxyquinoline, ammonium hydroxide, acetic acid, (B.D.H., A.R.), 8-hydroxyquinaldine (B.D.H., L.R.), redistilled chloroform of C.P. quality, and anhydrous sodium sulphate (E. Merck) were used.

Chromium Sulphate Solution. A suitable solution, containing 0.0208 g of chromium per litre was prepared.

8-Hydroxyquinoline Reagent. 2.0 g of oxine was dissolved in 11.5 ml of glacial acetic acid, diluted with 50 ml of water, and after being neutralized with ammonium hydroxide, till a slight precipitate was produced, raised to 100 ml. The precipitated oxine was dissolved out by warming the solution.

8-Hydroxyquinaldine reagent was also prepared in the same manner.

Colorimetric Estimation of Chromium

Method. A known volume of the chromium sulphate solution was taken in a 50 ml beaker, 4—5 ml of the reagent added, and heated on a very low flame for about five minutes. It was then diluted with about 5 ml of water and heating con-

tinued for another five minutes, after which the reaction mixture was cooled. The whole was then transferred to a 100 ml separating funnel, with the help of 10—15 ml of chloroform and 50 ml of water. After being shaken, it was left for 2—3 min. The chloroform layer was then collected in the same beaker. About 5 ml of chloroform was again added and the process repeated twice, so as to ensure complete removal of the chloroform layer, containing chromic ions. 4—5 g of anhydrous sodium sulphate were added to the extracted chloroform layer and the whole left for a period of 10—15 min, with occasional shaking. It was then transferred to a 50 ml measuring flask and made upto the mark with chloroform. Different volumes of the chromic solution were thus taken and extracted in the manner described above.

The optical density of a number of solutions using BAUSCH and LOMB spectronic 20 model at 425 nm has been recorded in Fig. 1.

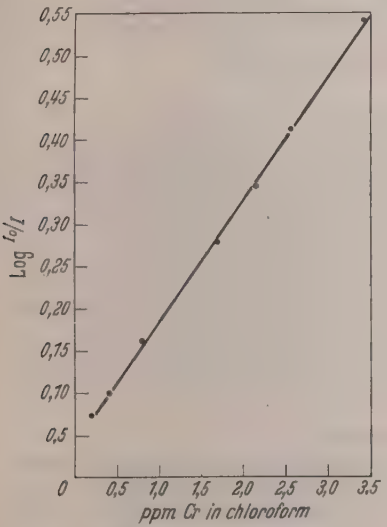


Fig. 1. Estimation of Chromium using 8-Hydroxyquinoline

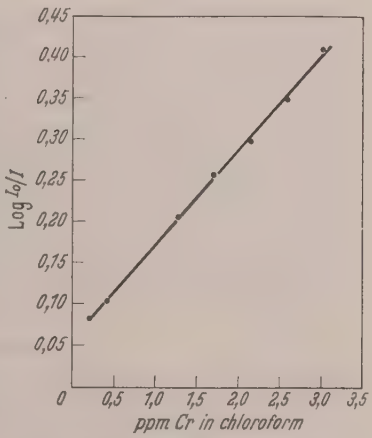


Fig. 2. Estimation of Chromium using 8-Hydroxyquinaldine

The 8-Hydroxyquinaldine reagent was also used in the same manner and measurements were made at 410 nm. The observations are shown in Fig. 2.

The above reagent was also employed in presence of aluminium ions. It was found that upto a concentration ratio of 1 : 3 the presence of Al^{III} ions does not interfer with this method. The optical density measurements of these systems have been recorded in the Table.

The spekkar absorptiometer also with filter No. 1 worked satisfactorily for all the above measurements.

To test the method in presence of other cations, a number of them were added before the extraction was carried out. As a result of such

studies, it has been shown that the method is applicable in presence of Ce^{III}, Ni^{II}, W^{VI}, Mn^{II}, Th^{IV}, Zn^{II}, Tl^{I} and Ba^{II} ions, and is interfered by the presence of Fe^{II}, Fe^{III}, U^{VI}, Cu^{II}, Co^{II} and Mo^{VI} ions. Attempts were also made to check the interference of Fe^{II} and Fe^{III} ions by adding citric and tartric acids, alkali fluoride and pyrophosphate to the chromic solution before adding the reagent solution, but could not be successful.

Table

	Parts per million chromium g	Parts per million of Aluminium	$\log \frac{I_o}{I}$
1.	1.248	0.416	1.57
2.	1.248	1.248	1.58
3.	1.248	2.496	1.57
4.	1.248	3.744	1.56
5.	1.248	4.992	1.53
6.	1.248	6.240	1.51
7.	1.248	7.488	1.50
8.	1.248	8.736	1.35

Summary

A simple colorimetric method for the estimation of Cr^{III} ions, employing 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinaldine, has been described. It has been shown that upto a concentration ratio of 1 : 3, the presence of Al^{III} ions, does not interfere with the 8-hydroxyquinaldine reagent. The method has been further shown not to be interfered by the presence of Ce^{III}, Ni^{II}, W^{VI}, Mn^{II}, Th^{IV}, Zn^{II}, Tl^{I}, and Ba^{II} ions, but the presence of Fe^{II}, Fe^{III}, U^{VI}, Cu^{II}, Co^{II} and Mo^{VI} ions affects the results. It is found to be necessary to heat the reaction mixture, before carrying out the extraction process.

References

[1] Blair, A. J., and D. A. Pantony: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 545 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 150 (1957). — [2] Fleck, H. R., and A. M. Ward: Analyst **58**, 388 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **104**, 221 (1936). — [3] Gorjušina, V. G., and Je. Ja. Gajlis: Zavodskaja Laborat. **21**, 642 (1955). — [4] Gotô, H.: Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1st Series **26**, [a]391, [b]418 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **121**, 128 (1941). — [5] Kahn, M. D., and F. J. Moyer: Analyt. Chemistry **26**, 1371 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 363 (1955). — [6] Kopp, H., and E. Zindel: Gießerei **43**, 210 (1956). — [7] Lacoste, R. J., M. H. Earing and S. E. Wiberley: Analyt. Chemistry **23**, 871 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 295 (1952). — [8] Lingane, J. J., and J. W. Collat: Analyt. Chemistry **22**, 166 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 73 (1951/52). — [9] Serfass, E. J., and E. R. Theis: J. Amer. Leather Chemists Assoc. **43**, 206 (1948). — [10] Serfass, E. J., E. R. Theis and A. Clark: J. Amer. Leather Chemists Assoc. **42**, 360 (1947). — [11] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: J. prakt. Chem. (in press). — [12] Taylor-Austin, E.: Analyst **63**, 710 (1938). — [13] Urone, P. F., and H. K. Anders: Analyt. Chemistry **22**, 1317 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 320 (1952). — [14] Vavilov, N.: Ukrain. Chim. Ž. **12**, 293 (1937).

Prof. Dr. R. C. Mehrotra,
Head of the Chemistry Department, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent

Part III*

Polarographic Studies on the Nature of the Nickel Complex and Spectrophotometric Determination of the Metal

By

K. K. Tripathi and D. Banerjea

With 2 Figures in the Text

(Received April 13, 1960)

The use of nicotinamidoxime for the spectrophotometric determinations of uranium and cobalt has already been described[9]. On treating an alkaline solution of nicotinamidoxime containing traces of nickel(II) with a mild oxidizing agent like iodine or ferricyanide a deep blue color results. Color development also occurs rather slowly on standing in air in absence of any added oxidizing agent. Benzamidoxime[1] and p-toluamidoxime[4] give analogous reactions. Contrary to earlier views[2,4] it has been shown[1,5] that such reactions involve an oxidation of the amidoxime and not of the metal, the color being due to the formation of a complex of nickel(II) with an oxidation product of the amidoxime. In this present communication an attempt has been made to elucidate the nature of the colored nickel complex, formed with nicotinamidoxime, from the results of polarographic investigations. The use of the deep blue color for the spectrophotometric determination of nickel is also described.

Apparatus, Reagents and Solutions

The apparatus used for optical and p_H measurements are the same as in Parts I and II of this series[9].

Polarograms were recorded in a Cambridge Pen-recording Polarograph using a dropping mercury electrode (D.M.E.). Purified hydrogen was used for deaerating the solutions and all potentials were recorded against a saturated calomel electrode (S.C.E.).

Pure nicotinamidoxime was prepared as described earlier[9].

A stock solution of nickel(II) chloride was prepared in water containing a little hydrochloric acid and was standardized gravimetrically as nickel-dimethylglyoxime.

A stock solution (0.05 M) of iodine was prepared from the following reagent grade chemicals: 3.57 g potassium iodate, ca. 50 g potassium iodide and 20 ml sulfuric acid (3 M) dissolved in water and made up to one liter.

All other chemicals used were of the purest quality available in the market.

* Part II: K. K. Tripathi and D. Banarjea: Z. analyt. Chem. **168**, 407 (1959).

Nickel-Nicotinamidoxime System

Absorption Spectrum. This is shown in Fig. 1. The color intensity has its maximum at 575 nm, where all subsequent measurements were made against distilled water since the reagent blank has no absorption in this region.

Effects of Various Factors on the Rate of Development and Intensity of the Color. These are shown in Tables 1—4 from which it appears that for the full development of color almost instantaneously a p_H of 10.5—11.5 is necessary; the optimum concentrations of reagent and iodine found in

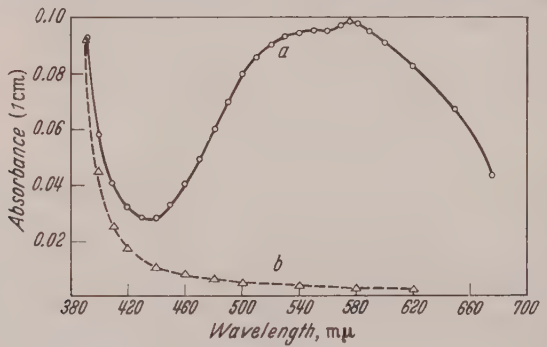


Fig. 1. Absorption Spectra. *a* Ni, 0.025 mM; nicotinamidoxime, 40 mM; iodine, 10 mM; p_H 10.48; temp. 31° C; *b* Nicotinamidoxime, 40 mM; iodine 10 mM; p_H 10.65; temp. 31° C

solutions containing 0.025 mM nickel(II) being 15 mM and 8 mM respectively. It has, however, been observed that for higher concentrations of nickel the concentrations of iodine and reagent need not be increased proportionately and that 40 mM nicotinamidoxime and 10 mM iodine are sufficient for at least ca. 0.18 mM nickel (cf. Table 4). This seems to suggest that the minimum permissible concentrations of reagent and iodine are determined primarily by the slow rate of reaction and not by the critical ratio of the concentrations [Ni] : [Nicotinamidoxime] : [Iodine].

Under the optimum conditions the color is stable for at least 24 hrs., and the intensity is independent of temperature in the range of 10 to 40° C.

Beer's Law. The system strictly adheres to Beer's law in the entire range of nickel concentrations (0.3—10 ppm) investigated, with an optimum range (Ringbom[7]) of 3—10 ppm of the metal. Molar absorbance index: 3990 lit. $mole^{-1}$ cm^{-1}.

Sensitivity. The spectrophotometric sensitivity (Sandell[8]) is 0.014 μg nickel per cm^2.

Visual identification limit is 0.5 μg nickel per ml ($1 : 2 \cdot 10^6$).

Nature of the Colored Species. The composition of the colored species could not be determined by the usual photometric methods. A study of

Table 1. *Effect of Iodine*
Ni, 0.025 mM; nicotinamidoxime, 40 mM; p_H 10.8 ± 0.1; temp., 30°C

Iodine	Absorbance (1 cm) at 575 nm, after			
mM	10 min	20 min	60 min	120 min
1	0.068	0.088	0.095	0.093
2	0.081	0.096	0.100	0.100
4	0.093	0.099	0.100	0.100
8, 16, 20	0.100	0.100	0.100	0.100

Table 2. *Effect of* p_H
Ni, 0.025 mM; nicotinamidoxime, 40 mM; iodine, 10 mM; temp., 31°C

p_H	Absorbance (1 cm) at 575 nm, after			
	10 min	20 min	60 min	120 min
10.00	0.068	0.072	0.088	0.088
10.34	0.096	0.097	0.098	0.098
10.45	0.099	0.100	0.100	0.100
10.80	0.100	0.100	0.100	0.100
11.16	0.100	0.100	0.100	0.100
11.40	0.100	0.100	0.100	0.100
11.54	0.100	0.100	0.100	0.100
11.64	0.090	0.098	0.098	—
12.00	0.071	0.073	0.070	0.068

Table 3. *Effect of Nicotinamidoxime*
Ni, 0.025 mM; iodine, 10 mM; p_H, 11.2 ± 0.2; temp., 31°C

Nicotinamidoxime	Absorbance (1 cm) at 575 mμ, after			
mM	10 min	20 min	60 min	120 min
7.5	0.080	0.095	0.099	0.100
10	0.090	0.098	0.100	0.100
15, 20, 50	0.100	0.100	0.100	0.100

Table 4. *Effect of Variations of Nicotinamidoxime and Iodine Concentrations in Solutions with Higher Nickel Content*
Ni, 0.176 mM; p_H, 11.0 ± 0.2; temp., 28°C

Nicotinamidoxime	Iodine	Absorbance (1 cm) at 575 mμ, after		
mM	mM	10 min	20 min	30, 60 min
15	10	0.630	0.665	0.700
25	10	0.660	0.698	0.700
40	10	0.698	0.700	0.700
100	10	0.702	0.703	0.700
100	20	0.700	0.702	0.700

the polarograms (Fig. 2) of the colored solution and of the separate components under comparable conditions indicated that in alkaline medium nicotinamidoxime reacts with iodine forming a product (*P*) which is reduced at the D.M.E. ($E_{1/2}$, — 0.93 volt vs. S.C.E.), while nicotinamidoxime itself is reduced at a much more negative potential (over — 1.5 volt). The colored solution containing nickel shows the wave

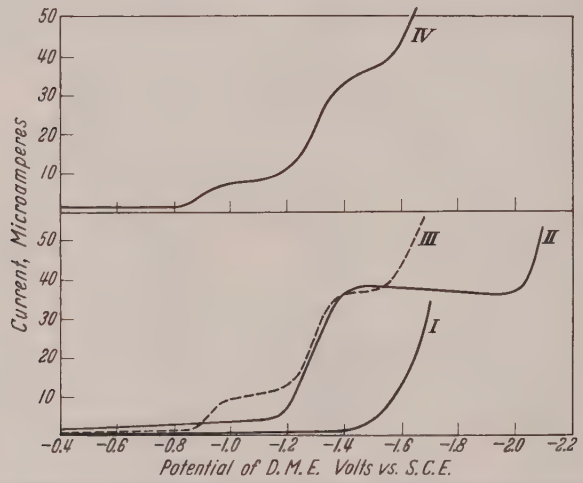
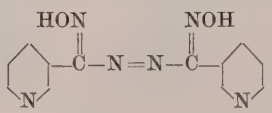


Fig. 2. Polarograms in 0.1 M potassium chloride containing 0.005% gelatin as maximum suppressor. (Temp. 35.5 ± 0.1° C. At —0.93 V: t, 3.2 sec; m, 2.103 mg/sec.) *I* nicotinamidoxime, 40 mM; p_H 11.26; *II* iodine, 10 mM; p_H 11.32; *III* nicotinamidoxime, 40 mM; iodine, 10 mM; p_H 11.18; *IV* Ni, 0.15 mM; nicotinamidoxime, 40 mM; iodine, 10 mM; p_H 11.24

due to the species *P* and in addition waves due to iodate ion ($E_{1/2}$ ca. — 1.3 volt) and nicotinamidoxime. The absence of any other wave indicates that the species containing nickel is not reduced at least up to — 1.5 volt. In a large number of basic and neutral media studied so far[6] nickel(II) is reduced at a potential of ca. — 1.0 volt, while in similar complexing media containing citrate, tartrate, oxalate or EDTA there is no reduction of nickel(II). It is unlikely that nickel in any higher oxidation state would not be reduced at a potential up to — 1.5 volt. Thus, it appears that the colored product results from nickel(II) and the species *P*. Since other mild oxidizing agents like potassium ferricyanide give rise to the same color having identical spectra the species *P* appears to be an oxidation product of the amidoxime, possibly one of the following type:



which is likely to form anionic complexes with nickel(II) in alkaline medium.

Effect of Foreign Ions. Of the various anions tested nitrate, chloride sulfate, oxalate, citrate, tartrate, acetate, carbonate, phosphate and fluoride are without any effect. Cyanide and EDTA interfere seriously and must be absent. Interference of lead, bismuth, aluminum, titanium, zirconium and thorium can be masked by excess tartrate (10% Rochelle's salt). Interference of copper, cobalt, zinc, manganese and iron could not be masked effectively. Nickel can, however, be effectively separated from these elements by the anion exchange method of KRAUS and MOORE[3] as shown below.

Solution (50 ml) containing nickel and excess of each of the metals copper, cobalt, zinc, manganese and iron was prepared in 8 M hydrochloric acid. This was passed through a column (20 cm; 20 ml) of Amberlite IRA-400 (Cl^- form), 20 to 40 mesh, pretreated with the acid, and then the nickel eluted with 50 ml of 8 M hydrochloric acid used in four to five batches. The eluted solution was then evaporated to dryness to expell excess of the acid, residue dissolved in water and made up to a definite volume. An aliquot of the solution (containing 0.1—0.25 mg nickel) was treated with 5 ml of a freshly prepared aqueous solution (0.25 M) of nicotinamidoxime, sufficient alkali (KOH) to bring the p_H to ca. 11, five ml of 0.05 M iodine solution and then diluted to 25 ml with water. After 10 min the absorbance of the solution was measured at 575 nm against distilled water. The amount of nickel in the final solution was then obtained directly from a reference curve and from this the total amount of nickel in the original mixture was calculated.

Results of some determinations are shown in Table 5.

Table 5. *Estimation of Nickel in Mixtures*
Each sample contained ca. 10 mg of each of the ions Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} and Fe^{3+}, in addition to Ni^{2+}

Ni	present, mg	—	1.11	2.22	5.55
Ni	found, mg	—	1.08	2.21	5.54
	Error, mg	—	−0.03	−0.01	−0.01

It has been observed that a small amount of manganese often passes out and contaminates the nickel unless the elution is done very carefully. All the manganese, however, is precipitated as brown manganese(IV) oxide during the color development and absorbance of the clear filtrate can be measured, without any interference from the manganese, giving accurate result.

Summary

Alkaline solutions of nicotinamidoxime containing traces of nickel(II) give a deep blue color on treatment with iodine. At a p_H of 10.5—11.5 in presence of an excess of the amidoxime the color develops almost instantaneously and is stable for at least 24 hrs. The system adheres to Beer's law in the range of 0.3—10 ppm of nickel, and the optimum

range for measurement (1 cm cell) is 3—10 ppm of the metal. The color reaction is highly sensitive (spectrophotometric: 0.014 μg Ni cm^{-2} at 575 nm identification limit: 0.5 μg Ni ml^{-1}; $1 : 2 \cdot 10^6$).

All the common anions are without any effect excepting CN^- and EDTA which interfere seriously. Interference of Pb^{2+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} and Th^{4+} can be masked by excess tartrate; while in the presence of Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} and Fe^{3+}, the Ni^{2+} is first separated by the anion exchange method of KRAUS and MOORE[3] and then determined as usual.

From the results of polarographic investigations it has been concluded that in alkaline medium nicotinamidoxime is first oxidized possibly to an azo type of compound which interacts with nickel(II) forming the deep blue color.

References

[1] BANDYOPADHAYAY (BANERJEA), D.: J. Indian Chem. Soc. **30**, 119 (1953). — [2] DUBSKÝ, J. V., and M. KURAŠ: Chem. Abstr. **24**, 4733 (1930). — DUBSKÝ, J. V., M. KURAŠ and J. TRTÍLEK: Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 1 (1935). — [3] KRAUS, K. A., and G. E. MOORE: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 34 (1955). — [4] KURAŠ, M.: Chem. Obšč. **16**, 72 (1941); cf. Chem. Abstr. **37**, 3367 (1943). — [5] MALATESTA, L., and F. MONTI: Gazz. chim. ital. **70**, 842 (1940). — MALATESTA, L., and R. PIZZOTTI: Gazz. chim. ital. **72**, 564 (1942). — [6] MEITES, L.: Polarographic Techniques, p. 274—275, Intersci. Publ., Inc., New York 1955. — [7] RINGBOM, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39). — [8] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd edit., p. 83. Intersc. Publ., Inc., New York 1959. — [9] TRIPATHI, K. K., and D. BANERJEA: Z. analyt. Chem. **168**, 326, 407 (1959).

Dr. D. BANERJEA, Department of Inorganic & Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32 (India)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Calcium mit Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)

Von

FRITZ UMLAND und KLAUS-UDO MECKENSTOCK

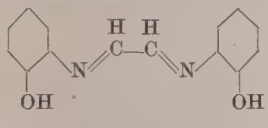
Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. April 1960)

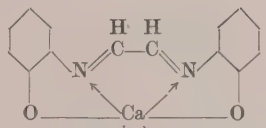
Das *Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)* wurde zuerst von BAYER[1] hergestellt und als Komplexbildner für die zweiwertigen Metalle Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mn sowie für UO_2^{2+} verwendet. Nach dem Vorschlag von BAYER wird das Reagens im folgenden kurz als GBHA bezeichnet. GOLDSTEIN u. STARK-MAYER[4] fanden später, daß GBHA in alkalischer wäßriger Lösung auch

mit den Erdalkalien Ca, Sr, Ba stark gefärbte, schwerlösliche Chelate bildet und unter bestimmten Bedingungen ein hoch selektives Reagens zum qualitativen Calciumnachweis darstellt.

Bereits BAYER hatte gefunden, daß — mit Ausnahme des wasserlöslichen UO_2^{2+}-GBHA-Komplexes — die GBHA-Komplexe mit zweiwertigen Metallionen sowohl in Wasser, als auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Alle unlöslichen — präparativ hergestellten — GBHA-Komplexe enthalten zwei Moleküle Wasser, so daß ihnen die Struktur *II* zukommen dürfte.



I
(GBHA)



II

Diese Eigenschaften, Anlagerung zweier Moleküle Wasser zur Besetzung der 5. und 6. Koordinationsstelle und die Schwerlöslichkeit der so gebildeten Diaquokomplexe in Wasser und unpolaren organischen Lösungsmitteln, haben die GBHA-Komplexe zweiwertiger Metalle mit den von uns[6,7] ausführlicher untersuchten Oxin-Komplexen zweiwertiger Metalle gemeinsam. Es lag deshalb auf der Hand, wie bei den Oxinaten, die beiden Wassermoleküle in der Komplexschale durch polare organische Reagentien, hier durch Alkohole, zu ersetzen, um damit eine höhere Löslichkeit der GBHA-Komplexe in organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls eine Extraktion zu ermöglichen.

Reagentien

Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) wurde nach BAYER[1] hergestellt: 8,8 g o-Aminophenol, chem. rein, wurden ohne weitere Reinigung in 2 Liter Wasser von 80°C gelöst, mit 6 g 40%iger wäßriger Glyoxallösung versetzt, 30 min bei 80°C gehalten und dann 12 Std im Eisschrank aufbewahrt. Dann wurden die farblosen GBHA-Nadeln abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Für die Versuche benutzte Methanollösungen von GBHA wurden täglich neu angesetzt, da sie sich mit der Zeit etwas dunkel färbten.

Alkohole, Methanol bis Hexanol, wurden vor der Benutzung destilliert, da sie stets Metallspuren enthielten und mit dem sehr empfindlichen GBHA störende Färbungen ergaben.

Calcium-Stammlösung. Calciumnitrat p. a. wurde zu einer 10^{-2} m Lösung in doppelt dest. Wasser aufgelöst. Davon wurde täglich ein Teil zu einer 10^{-4} m Ca-Lösung verdünnt, aus der unmittelbar vor Ansetzen eines Versuches weitere Verdünnungen hergestellt wurden.

Sämtliche anderen verwendeten Reagentien waren von der Qualität p.a. Lösungen wurden nur mit doppelt, davon das zweitemal aus einer Quarzapparatur, dest. Wasser angesetzt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

1. Voruntersuchung mit verschiedenen Alkoholen

Schüttelt man eine alkalische (0,8 n NaOH) wäßrige, Calcium und GBHA enthaltende Lösung mit Chloroform, so erhält man eine trübe, rotgefärbte Chloroformphase, die sich nach Zusatz von 10 bis 20 Vol-% Methanol klärt. Methanol wirkt also — wie bei den Oxinaten — stabilisierend auf die Chloroformlösungen. Die Extrahierbarkeit des Ca-GBHA-Komplexes ist jedoch bei Gegenwart von Methanol gering. Sie nimmt aber zu mit steigender Kettenlänge des Alkohols, wie Tab. 1 zeigt, und ist unter folgenden Bedingungen mit n-Hexanol bei einmaliger Verteilung quantitativ:

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Calciumextraktionen von der Art des zugesetzten Alkohols*

Alkohol	% Ca extrahiert
Methanol	15
Äthanol	48
prim. Propanol	55
prim. n-Butanol	68
prim. n-Pentanol	95
prim. n-Hexanol	99

Zu 50 ml einer 0,8 n NaOH-Lösung, die 20 μg Ca enthielt, wurden 2 ml 0,6%iger methanolischer GBHA-Lösung gegeben. Die Lösung war dann etwa 10^{-5} m an Ca und 10^{-3} m an GBHA. Anschließend wurde mit 50 ml eines Gemisches aus 25 ml Chloroform und 25 ml des zu untersuchenden Alkohols in einem 130 ml Scheidetrichter 2 min von Hand geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde die Chloroformphase mit dem verwendeten Alkohol auf 50 ml aufgefüllt, durch Zugabe einer Spatelspitze Na_2SO_4 getrocknet und mit dem Filterphotometer Elko II, Filter S 53 E, gegen eine Blindlösung ohne Ca-Zusatz gemessen. Die Ergebnisse für verschiedene primäre Alkohole sind in Tab. 1 dargestellt. Die gemessenen Extinktionen wurden mit einem mittleren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{S\,53\,E} \approx 16000$ in „Prozent Ca extrahiert" umgerechnet.

Die geringe Extrahierbarkeit des Ca-GBHA-Komplexes bei Gegenwart der niederen Alkohole beruht wahrscheinlich darauf, daß das Verteilungsgleichgewicht dieser Alkohole weitgehend auf der Seite der wäßrigen Phase liegt. Überraschenderweise erhält man eine klare Lösung des Ca-GBHA-Komplexes auch in einem Gemisch aus 50 Vol-% verdünnter Natronlauge und 50 Vol-% Methanol oder Äthanol, ähnlich wie es Bayer u. Möllinger[2] für den von Haus aus wasserfreien UO_2^{2+}-GBHA-Komplex angeben. Aus diesem Grunde haben wir die Methode zur direkten Calciumbestimmung in einer wäßrig-alkoholischen Lösung ausgearbeitet und benutzen die Verteilung des Ca-GBHA-Komplexes zwischen wäßriger Lösung und Chloroform-Hexanolgemisch nur — falls erforderlich — zur Anreicherung und Abtrennung des Ca von einigen störenden Elementen.

2. Abhängigkeit der Komplexbildung von der GBHA-Konzentration in der wäßrig-methanolischen Lösung

5 ml 10^{-4} m Ca-Lösung wurden mit 18 ml doppelt dest. Wasser und 25 ml methanolischer GBHA-Lösung wechselnder Konzentration gemischt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt und mit Wasser

auf 50 ml aufgefüllt. 10 min nach Zugabe der Natronlauge wurde die Extinktion gegen eine entsprechende Blindlösung mit dem Filterphotometer Elko II, Filter S 53 E, gemessen.

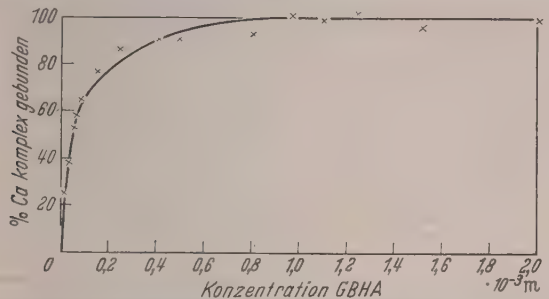


Abb. 1. Abhängigkeit der Komplexbildung von der GBHA-Konzentration. Bedingungen: 10^{-6} m Ca-Lösung in 0,08 n NaOH in Methanol-Wassermischung (1:1)

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Man sieht, daß bei einer Konzentration von 10^{-3} m GBHA in der (1:1)-methanolisch-wäßrigen 0,08 n NaOH-Lösung vollständiger Umsatz des Calciums erreicht wird.

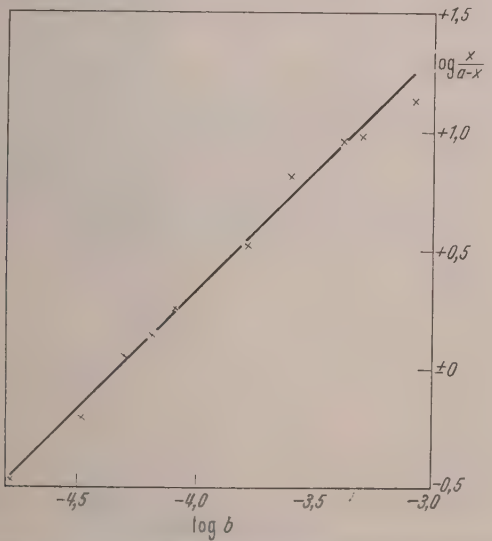


Abb. 2. Zusammensetzung des Ca-GBHA-Komplexes in Anlehnung an die Methode von Bent u. French

Die umgesetzten Prozente sind mit Hilfe des weiter unten angeführten Extinktionskoeffizienten berechnet worden.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des gebildeten Komplexes wurden die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse in Anlehnung[7] an Bent u.

FRENCH[3] ausgewertet: Bedeuten a und b die Ausgangskonzentrationen des Metallions und des Komplexbildners, x die Konzentration des gebildeten Komplexes und B die Beständigkeitskonstante und wird b im großen Überschuß angewandt, d. h. $x \ll b$, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz[7] bei konstantem p_H-Wert

$$\log B + n \log b = \log \frac{x}{a-x}.$$

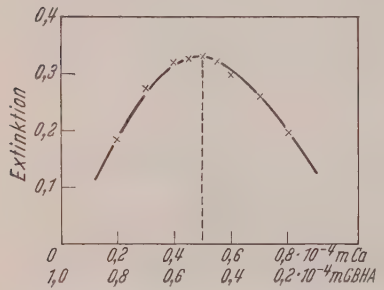


Abb. 3. Zusammensetzung des Ca-GBHA-Komplexes nach der Methode von JOB

In Abb. 2 ist $\log b$ gegen $\log \frac{x}{a-x}$ graphisch aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden folgt $n = 1$. Es wird demnach, wie zu erwarten, ein Komplex mit dem Verhältnis Ca : GBHA = 1 : 1 gebildet. Aus dem Ordinatenabschnitt ergibt sich für die Beständigkeitskonstante $B_{Ca} = 10^{4,3}$.

Zur Kontrolle wurde die Zusammensetzung auch nach der Methode von JOB[5] bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt. Die Kurve zeigt ein Maximum beim Verhältnis Ca : GBHA = 1 : 1.

3. Abhängigkeit der Komplexbildung von der NaOH-Konzentration in der wäßrig-methanolischen Lösung

Unter den gleichen Bedingungen, wie in Abschnitt 2, jedoch mit konstanter, $1 \cdot 10^{-3}$ m GBHA-Konzentration und variabler NaOH-Konzentration wurde die Abhängigkeit der Bildung des Ca-GBHA-Komplexes von der NaOH-Konzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in

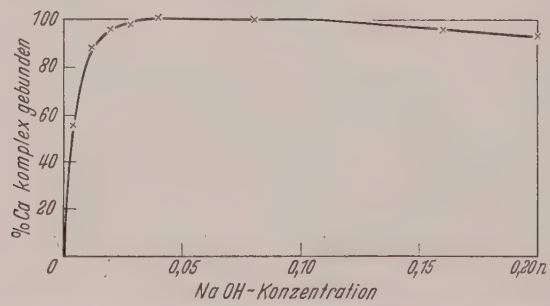


Abb. 4. Abhängigkeit der Komplexbildung von der NaOH-Konzentration. Bedingungen: 10^{-5} m Ca; 10^{-3} m GBHA; Methanol-Wassermischung (1 : 1)

Abb. 4 dargestellt. Die Komplexbildung ist vollständig zwischen etwa 0,04 und 0,12 n NaOH. Bei höheren NaOH-Konzentrationen erfolgt eine Abnahme, weil, wie die folgenden Versuche zeigen, auch das Na einen gefärbten Komplex mit dem GBHA bildet.

Die Extinktion einer 10^{-3} m GBHA-Lösung in 50%igem wäßrigem Methanol wurde in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration mit dem Filterphotometer Elko II, Filter S53E, gegen eine GBHA-freie Lösung gemessen. Die Kurve ist in Abb. 5 dargestellt. Sie zeigt die typische S-förmige Krümmung für einen schwachen Komplex und ist nach der ursprünglichen Methode von BENT u. FRENCH[3], bei der die Höhe des Extinktionskoeffizienten nicht bekannt zu sein braucht, auswertbar. Es ergibt sich — wie hier im einzelnen nicht aufgeführt sei — das Verhältnis Na : GBHA = 1 : 1. Bei wesentlich höheren NaOH-Konzentrationen strebt die in Abb. 5 dargestellte Kurve — wie hier nicht gezeigt wird — einem Endwert zu, der auf den Extinktionskoeffizienten ~ 8000 (für Filter S53E) hindeutet. Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich nach unserer Methode[7] die Beständigkeitskonstante zu $B_{Na} \sim 10^{-0,4}$ abschätzen, die damit rund 5 Zehnerpotenzen kleiner als die des Ca-GBHA-Komplexes ist.

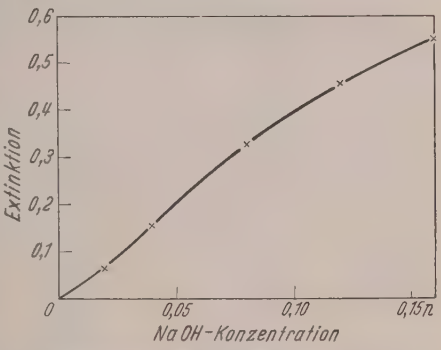


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion einer 10^{-3} m GBHA-Lösung von der NaOH-Konzentration in 50%igem Methanol (Filter S 53 E; 2 cm-Küvetten)

In Abb. 6 sind die mit dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss aufgenommenen Spektren des Ca-GBHA-Komplexes (Kurve 1) und der Na-GBHA-Verbindung dargestellt. Zur Aufnahme der Kurve 1 wurde eine Lösung in 50%igem wäßrigem Methanol hergestellt, die 10^{-5} m an Ca, 10^{-3} m an GBHA und 0,04 n an NaOH war. Gemessen wurde gegen eine entsprechende Ca-freie Blindlösung in 1 cm-Küvetten. Die Kurve 1 wurde in Abb. 6 dreifach überhöht gezeichnet, entsprechend einer

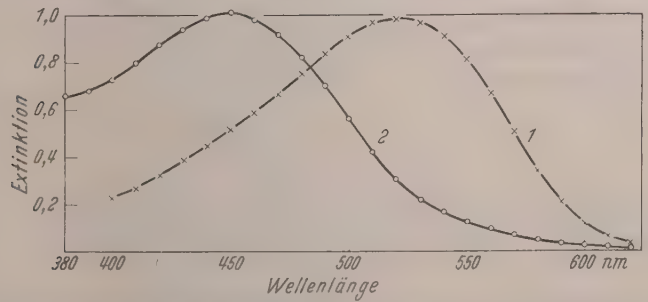


Abb. 6. Spektren der Ca- und Na-GBHA-Komplexe. Kurve *1*: $1 \cdot 10^{-5}$ m Ca-GBHA in 0,04 n NaOH in 50%igem Methanol (3 cm Schichtdicke). Kurve *2*: $1 \cdot 10^{-3}$ m GBHA in 0,04 n NaOH in 50%igem Methanol (1 cm Schichtdicke)

Schichtdicke von 3 cm. — Kurve 2 stellt das Spektrum der erwähnten Ca-freien Blindlösung (Na-GBHA) bei 1 cm Schichtdicke dar, gemessen gegen eine GBHA-freie Vergleichslösung.

Der Ca-GBHA-Komplex besitzt demnach ein Absorptionsmaximum bei 520 nm mit einem mol. dekad. Extinktionskoeffizienten von ε_{max} = 16350. Der Na-GBHA-Komplex hat ein Maximum bei 450 nm. Eine photometrische Bestimmung des Ca-GBHA-Komplexes bei 520—550 nm ist auf Grund dieser Spektren gut möglich, wenn auch die durch den Na-GBHA-Komplex hervorgerufene Untergrundextinktion bei Ca-Konzentrationen von 10^{-5} m und kleiner in der gleichen Größenordnung wie die zu messenden Werte liegt.

4. Haltbarkeit der Ca-GBHA-Lösungen

Nach BAYER[1] ist das freie GBHA im Bereich von p_H 1,5—11 stabil. In stärker alkalischen Lösungen, wie wir sie verwenden, ist mit einer Zersetzung zu rechnen. Qualitativ wurde beobachtet, daß Ca-GBHA-Lösungen in 0,08 n NaOH in 50 %igem Methanol sich in 4—6 Std nach grünlich verfärben. Für analytische Zwecke ist eine so lange Haltbarkeit auch gar nicht erforderlich. In Tab. 2 ist die Abhängigkeit der Extinktion von der Standzeit zweier 10^{-5} m Ca-GBHA-Lösungen (10^{-3} m GBHA) in 0,04 und 0,16 n wäßrig-methanolischer NaOH (1:1) angegeben. Als Zeit Null gilt die Zugabe der Natronlauge. Bei der Herstellung der Lösungen wurde, wie in Abschnitt 2 beschrieben, verfahren. Wie erwartet, nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigender NaOH-Konzentration zu. Bei Messung nach 10 min erhält man aber auch bei unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen gut reproduzierbare Werte.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion der Ca-GBHA-Lösungen von der Standzeit*

Zeit Minuten	0,04 n NaOH-Lösung (d = 2 cm) Extkt. S 53 E	0,16 n NaOH-Lösung (d = 2 cm) Extkt. S 53 E
5	0,310	0,316
10	0,312	0,310
15	0,305	0,302
30	0,301	0,290
60	0,290	0,261

5. Aufnahme einer Eichkurve zur Bestimmung von Ca als GBHA-Komplex aus reinen Lösungen

Auf Grund der Voruntersuchungen wählten wir folgende Bedingungen für die quantitative photometrische Bestimmung kleiner Mengen Ca als Ca-GBHA-Komplex aus reinen Ca-Lösungen:

Methode I. Die nicht mehr als 23 ml betragende und zwischen 4 und 32 μg Ca enthaltende Lösung wurde mit 25 ml $2 \cdot 10^{-3}$ m (0,048 %iger) methanolischer GBHA-Lösung versetzt, bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur etwa 30 min stehen gelassen, dann mit 2 ml 2n NaOH-Lösung gemischt, zu 50 ml aufgefüllt und 10 min später mit dem Filterphotometer Elko II, Filter S53E, gegen eine entsprechend hergestellte Ca-freie Blindlösung in 2 cm-Küvetten photometriert. Die auf diese Weise erhaltenen Meßpunkte liegen auf einer durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehenden Geraden. In dem untersuchten Konzentrations-

bereich ($2 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ m) ist das Beersche Gesetz also erfüllt. Aus den Meßwerten wurde der „praktische" mol.dek. Extinktionskoeffizient für Filter S53E zu $\varepsilon_{S53E} = 15900$ ($\pm$ 200) berechnet. Die Varianz der Bestimmung von 4—32 μg Ca gesamt (in 50 ml) wurde zu $\pm$ 3,5% (aus 8 Messungen) ermittelt.

6. Einfluß einiger Anionen und anderer Komplexbildner auf die Ca-Bestimmung

Unter den bei Methode I beschriebenen Bedingungen jedoch mit verschiedenen NaOH-Konzentrationen (0,02—0,16n) und unter Verwendung von jeweils 20 μg Ca wurde die Abhängigkeit der Ca-GBHA-Komplexbildung von verschiedenen anderen, vorzugsweise komplexbildenden Anionen untersucht. In Tab. 3 ist angegeben, wieviel Prozent des

Tabelle 3. *Bildung des Ca-GBHA-Komplexes aus 10^{-5} m Ca-Salz-Lösungen verschiedener Alkalität bei Gegenwart verschiedener Komplexbildner*

Konzentration der NaOH-Lösung	0,020 n	0,040 n	0,080 n	0,120 n	0,160 n
Komplexbildner	% Ca gefunden nach Methode I				
ohne	96,0	100,8	100,2	—	96,0
0,01 n Tartrat	75,6	94,2	92,5	96,1	92,7
0,01 n KCN	91,8	99,5	97,5	—	96,2
0,05 n KCN* + 0,01 n Tartrat	92,2	91,5	—	—	—
0,01 n Citrat	6,3	20,4	47,9	63,6	63,4
0,001 n Citrat	26,4	70,9	99,5	96,1	—
0,001 n Fluorid	87,0	97,7	100,5	101,0	95,7
0,001 n Oxalat	7,6	11,3	35,0	33,2	—
0,01 n Acetat	90,1	99,5	100,8	97,1	—
0,01 n Sulfat	91,8	100,8	97,6	96,5	—
0,1 n Na_2CO_3	64,6	83,0	76,2	90,3	75,6
0,001 n Na_2CO_3	92,5	88,9	98,0	100,6	91,6
0,1 n Borat	72,8	90,1	92,5	91,8	87,7

* In 0,01 n NaOH-Lösung werden wegen der Erhöhung der Alkalität durch das KCN noch 88,1% Ca gefunden.

eingesetzten Ca bei Gegenwart des jeweiligen Komplexbildners und verschiedenen NaOH-Konzentrationen nach der oben angeführten Eichkurve wiedergefunden wurden. Aus der Tab. 3 und einigen hier nicht aufgeführten Versuchen folgt:

a) Die Bildung des Ca-GBHA-Komplexes unter den angegebenen Bedingungen wird vollständig verhindert durch 0,01 n ÄDTA, 0,01 n Fluorid, 0,01 n Oxalat, 0,01 n Phosphat. Bei Gegenwart von 0,001 n Phosphat werden in 0,08 n methanolisch-wäßriger NaOH-Lösung nur 6% des eingesetzten Ca wiedergefunden. (Diese Versuche sind in der Tabelle nicht angeführt.)

b) Die Komplexbildung unter den angegebenen Bedingungen wird teilweise verhindert durch 0,01 n Citrat, 0,01 n Carbonat und durch 0,001 n Oxalat. Von geringem Einfluß ($<10\,\%$) sind 0,01 n Borat und 0,01 n Tartrat, so daß sich die Möglichkeit ergibt, Tartrat als Hilfskomplexbildner zu benutzen.

c) Praktisch ohne Einfluß sind 0,001 n Citrat, 0,001 n Fluorid und 0,001 n Carbonat, 0,01 n Acetat und 0,01 n Sulfat, 0,01—0,05 n Cyanid und — im einzelnen nicht aufgeführt — alle Anionen, wie Nitrat, Chlorid, Perchlorat und andere, die mit Ca weder Komplexe noch schwerlösliche Verbindungen geben. Bei Gegenwart von 0,05 n KCN ist es zweckmäßig, wegen der starken Hydrolyse des KCN, die NaOH-Konzentration entsprechend auf etwa 0,03 n herabzusetzen.

In allen Fällen ergibt sich, daß die günstigste NaOH-Konzentration 0,08 n beträgt. NaOH kann dabei teilweise durch KCN in gleicher molarer Konzentration ersetzt werden.

Da bei einer analytischen Auswertung der Ca-GBHA-Komplexbildung stets mit der Anwesenheit von Elementen gerechnet werden muß, die im alkalischen Bereich durch Tartrat in Lösung gehalten werden müssen, wurde die Aufnahme einer Eichkurve unter den in Abschnitt 5 beschriebenen Bedingungen, jedoch bei Gegenwart von 0,01 n Tartrat wiederholt (Methode II). Es ergaben sich Werte, die etwa $9\,\%$ unter den ohne Tartratzusatz gefundenen lagen. Außerdem waren die Messungen noch etwas besser reproduzierbar. Wir fanden als „praktischen" mol. dek. Extinktionskoeffizienten unter diesen Bedingungen aus 15 Messungen $\varepsilon_{S\,53\,E} = 14500$ ($\pm$ 100). Die Varianz der Bestimmung von 4—32 μg Ca (in 50 ml) bei Gegenwart von Tartrat wurde zu $\pm$ 2,8 % ermittelt.

7. Das Verhalten anderer Elemente unter den Bedingungen der Ca-GBHA-Komplexbildung

Zur Festlegung der Grenzen, innerhalb deren die Anwesenheit anderer Elemente die Ca-Bestimmung als GBHA-Komplex nicht stört, wurde — entsprechend Methode II — folgendermaßen verfahren:

Die 20 oder 25 mg des zu untersuchenden Elementes, wenn möglich in Form des Chlorides oder Nitrates, enthaltende Lösung wurde in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 0,1 n NaK-Tartratlösung gemischt, mit doppelt dest. Wasser auf ungefähr 20 ml verdünnt und gegebenenfalls mit wenigen Tropfen 0,1 n NaOH-Lösung gegen Indicatorpapier auf p_H 6—7 neutralisiert. Dann wurden 25 ml $2 \cdot 10^{-3}$ m GBHA-Lösung in Methanol und nach Abkühlen auf Raumtemperatur 2 ml 2 n NaOH-Lösung und Wasser bis zu 50 ml hinzugegeben. 10 min später wurde gegen eine Vergleichslösung ohne den Zusatz des betreffenden Elementes photometriert. Wurden beide Lösungen gleich stark gefärbt — Extinktionsdifferenz annähernd Null —, so wurde ein weiterer Versuch unter Zugabe von 20 μg Ca durchgeführt, um auch auf etwaige negative Fehler aufmerksam zu werden. Störte das zu prüfende Element in irgendeiner Weise, so wurden die Versuche mit Zusätzen von geeignet

Tabelle 4. *Bestimmung von 20 µg Ca bei Gegenwart anderer Elemente mit GBHA in methanolisch-wäßriger 0,08 n NaOH-Lösung nach Methode II*

Element	Menge	Zusätze außer 0,01 n Tartrat	Ca gefunden µg	Fehler %
Li	20 mg	—	21,2	+ 6,0
Na	20 mg	—	20,6	+ 3,0
Na	40 mg	—	20,9	+ 4,5
K	20 mg	—	20,2	+ 1,0
Rb	20 mg	—	20,7	+ 3,5
Cs	20 mg	—	22,2	+ 11,0
Cu^{II}	15 mg	0,05 n KCN	20,7	+ 3,5
Ag	25 mg	0,05 n KCN	20,1	+ 0,5
Au^{III}	22 mg	0,05 n KCN	20,4	+ 2,0
Be	40 µg	—	19,8	— 1,0
Mg	80 µg	—	19,5	— 2,5
Sr	20 µg	0,001 n Na_2CO_3	20,6	+ 3,0
Ba	200 µg	0,001 n Na_2CO_3	20,3	+ 1,5
Zn	20 mg	0,05 n KCN	21,0	+ 5,0
Cd	20 mg	0,05 n KCN	20,0	0
Hg^{II}	25 mg	0,05 n KCN	20,3	+ 1,5
Al	8 mg	—	20,4	+ 2,0
Tl^{I}	25 mg	—	21,0	+ 5,0
SE.	1 mg (Oxyd)	—	19,7	— 1,5
Ti^{IV}	40 µg	—	19,5	— 2,5
Zr	60 µg	—	20,0	0
Th	60 µg	—	19,7	— 1,5
Sn^{IV}	1 mg	—	20,5	+ 2,5
Pb	kleine Mengen verursachen Minderbefunde			
$As^{III/V}$	25 mg	—	21,0	+ 5,0
Sb^{III}	2,5 mg	—	20,1	+ 0,5
Bi	kleine Mengen verursachen Minderbefunde			
V^{V}	25 mg	—	20,9	+ 4,5
Se^{IV}	25 mg	—	20,4	+ 2,0
Te^{IV}	25 mg	—	20,8	+ 4,0
Cr^{III}	20 µg	—	~ 5	~ — 75
Cr^{VI}	25 mg	—	20,8	+ 4,0
Mo^{VI}	25 mg	—	20,8	+ 4,0
W^{VI}	25 mg	—	20,6	+ 3,0
Mn^{III}	100 µg	—	20,6	+ 3,0
Fe^{II}	20 mg	0,05 n KCN	20,1	+ 0,5
Co^{II}	25 mg	0,05 n KCN	20,0	0
Ni	25 mg	0,05 n KCN	19,8	— 1,0
Pd^{II}	20 mg	0,05 n KCN	20,5	+ 2,5
Pt^{IV}	20 mg	—	21,0	+ 5,0
UO_2^{2+}	kleinste Mengen verursachen Mehrbefunde			
UO_2^{2+}	40 µg U	0,05 n KCN	20,7	+ 3,5
UO_2^{2+}	100 µg U	0,05 n KCN	21,4	+ 7,0
UO_2^{2+}	250 µg U	0,05 n KCN	22,4	+ 12

erscheinenden Tarnreagentien wiederholt. Wenn das zu keinem Erfolg führte, wurde die Konzentration des zugesetzten Elementes verringert, bis die in Tab. 4 angegebenen Grenzen erreicht waren.

Bei den in Tab. 4 aufgeführten Versuchen handelt es sich jeweils um die Mittelwerte aus mindestens zwei gleichartigen Messungen. Aus diesen und weiteren, hier nicht aufgeführten Versuchen ergibt sich:

1. Alkalimetallionen, Al, Tl^{I}, $As^{III/V}$, V^{V}, Se^{IV}, Te^{IV}, Cr^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI} und Pt stören in den angegebenen Mengen die Ca-Komplexbildung nicht. Bei Gegenwart größerer Mengen ist noch die Ca-Bestimmung möglich, wenn der Blindlösung etwa gleiche Mengen dieser Stoffe zugesetzt werden.

2. Cu^{II}, Zn, Cd, Ag, Hg^{II}, Fe^{II}—Fe^{III} wird vorher reduziert — Co, Ni, Au^{III}, Pd können in großen Mengen durch 0,05 n KCN getarnt werden. Uran-GBHA bildet bei Gegenwart von KCN eine gelbe Verbindung, die bei 530 nm nur wenig absorbiert, so daß kleine Mengen U nicht stören.

3. Beryllium und Magnesium bilden zwar keine gefärbten Komplexe, binden aber den Komplexbildner teilweise, so daß die Ca-Komplexbildung teilweise verhindert wird. Die Mengen an Mg und Be dürfen deshalb nicht größer sein als angegeben, wenn die Bestimmung fehlerfrei durchgeführt werden soll.

4. Strontium und Barium bilden wie Calcium gefärbte Chelate. Sehr kleine Mengen an diesen Elementen können durch Zugabe von 0,001 n Na_2CO_3 getarnt werden. Die Mengen an Sr und Ba sollen jedoch ebenfalls die in der Tab. 4 angegebenen Werte nicht übersteigen.

5. Größere Mengen Seltener Erden, Ti, Zr, Th und Sn^{IV} sowie bereits sehr kleine Mengen Bi und Cr^{III} rufen Minderwerte hervor und müssen vorher entfernt werden. Cr^{III} kann zu Cr^{IV} oxydiert werden. In den meisten Fällen bildet sich zunächst die rote Farbe des Ca-GBHA-Komplexes, um nach etwa 2 min wieder zu verblassen. Über die genaue Ursache dieser Störung ist noch nichts bekannt. Zum Teil bilden sich anscheinend — ähnlich wie bei Be, Mg und Pb — ungefärbte Komplexe, die das Reagens verbrauchen. Bei Bi und Cr^{III} geht aber die Störung über einen stöchiometrischen Reagensverbrauch hinaus.

6. Blei bildet vorübergehend einen gefärbten Komplex, der schnell in einen sehr stabilen farblosen Komplex übergeht. Uran bildet ebenfalls einen sehr stabilen, aber gefärbten UO_2^{2+}-GBHA-Komplex. Beide Elemente stören durch Verbrauch des Reagenses, Uran außerdem durch die Eigenfärbung (vgl. 2).

7. Antimon wird nur in Mengen bis zu 2,5 mg durch Tartrat in Lösung gehalten. Bei größeren Mengen fällt Na-Antimonat aus.

8. Mangan darf nur im 5fachen Überschuß vorhanden sein und muß in der dreiwertigen Form vorliegen. Bei größeren Mengen stört die braune Eigenfärbung des Mn^{III}-Tartratkomplexes.

Nach den vorliegenden Ergebnissen wird also die quantitative Ca-Bestimmung mit GBHA durch verschiedene Elemente erheblich gestört. Es wurden daher Versuche unternommen, nach bekannten Methoden

diese Störelemente zu entfernen. Als geeignet erwies sich für Pb, Bi, Sn, Sb (Cd, As, Ag, Hg, Cu usw.) die vorherige Abtrennung als Sulfide aus saurer Lösung.

Arbeitsweise. In einem 250 ml Meßkolben wurde eine 200 mg des zu untersuchenden Kations und 200 μg Ca enthaltende Lösung mit 25 ml 1 n Salzsäure gemischt, auf etwa 200 ml verdünnt und im Wasserbad auf etwa 80°C erhitzt. Dann wurde, unter gelegentlichem Umschütteln, 20 min lang H_2S-Gas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt und durch Schütteln durchgemischt. Nach dem Absetzen der Hauptmenge der Sulfide wurden etwa 75 ml der überstehenden Lösung 10 min lang zentrifugiert (3000 U/min). Von dieser Lösung wurden 25 ml (entsprechend 20 μg Ca) in ein kleines Becherglas

Tabelle 5. *Bestimmungen von 20 µg Ca nach vorheriger Sulfidfällung anderer Elemente*

Zugesetzte Elemente	Ca gefunden µg	Fehler %
20 mg Pb + 20 mg Bi	19,6	− 2,0
	21,0	+ 5,0
	19,5	− 2,5
20 mg Pb + 20 mg Bi + 20 mg Sn	21,2	+ 6,0
20 mg Pb + 20 mg Bi + 20 mg Sn + 20 mg Sb	21,0	+ 5,0
	20,5	+ 2,5

abpipettiert, nach Zusatz von 5 ml 0,1 n Tartratlösung auf etwa 10—15 ml eingedampft, mit NaOH-Lösung neutralisiert und nach dem Erkalten in einen 50 ml-Meßkolben gespült. Anschließend wurde, wie bei Methode II beschrieben, das Calcium quantitativ bestimmt.

Die Ergebnisse einiger Versuche dieser Art sind in der Tab. 5 angegeben. Selbst bei einem 4000fachen Gewichtsüberschuß an Fremdkationen erhält man nach Fällung mit Schwefelwasserstoff und Abtrennen der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe das eingesetzte Calcium quantitativ.

Bei Gegenwart störender Mengen anderer, durch Schwefelwasserstoff nicht abzutrennender Elemente wurde das Calcium aus wäßriger, 0,8 n NaOH-Lösung mit einem Gemisch aus je 50 Vol-% Hexanol und Chloroform quantitativ als Ca-GBHA-Komplex extrahiert. Die gegenüber der Bestimmung in der wäßrigen Lösung zehnfach höhere NaOH-Konzentration bei der Extraktion hatte sich auf Grund einiger Vorversuche als die günstigste ergeben. Eine anschließende direkte photometrische Bestimmung des Calciums in der organischen Phase wird allerdings durch den Umstand erschwert, daß die so erhaltenen Lösungen sehr instabil sind und mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet werden müssen. Dabei bleiben — im Gegensatz zu reinen Chloroformlösungen — leicht kleine Mengen Na_2SO_4 suspendiert und beim Versuch, die Lösung zu filtrieren, wird der Ca-GBHA-Komplex wieder zerstört bzw. vom Filterpapier adsorbiert. Zu brauchbaren Ergebnissen gelangt man aber, wenn man das Calcium aus

der organischen Phase mit Wasser wieder reextrahiert und anschließend, wie in Methode I oder II beschrieben, in der wäßrigen Phase bestimmt.

Durchführung der Extraktion. In einem 130 ml Scheidetrichter werden 5 ml 10^{-4} m $Ca(NO_3)_2$-Lösung mit 10 ml 2 n NaOH-Lösung gemischt, mit doppelt dest. Wasser auf ein Volumen von 25 ml gebracht und mit 2 ml einer 0,6%igen GBHA-Lösung in Äthanol versetzt. Anschließend wird 2mal mit je 25 ml eines Gemisches Chloroform : Hexanol = 1 : 1 extrahiert. Die Chloroform-Hexanollösungen werden in einen zweiten Scheidetrichter zu 20 ml 0,01 n HCl-Lösung abgelassen. Nach Reextraktion des Calciums wird die organische Phase verworfen und die saure, das gesamte Calcium enthaltende wäßrige Phase in einen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Anschließend wird das Calcium nach Methode I oder II bestimmt.

Tabelle 6. *Bestimmung von 20 µg Ca bei Gegenwart anderer Elemente nach vorheriger Extraktion*

Eingesetztes Element	Ca gefunden µg	Fehler %
500 µg Be	20,1	+ 0,5
1000 µg Be	18,8	− 6,0
1000 µg Mg	20,3	+ 1,5
2000 µg U	18,5	− 7,5
200 µg Sr	20,8	+ 4,0
500 µg Ba	19,5	− 2,5

Bei Gegenwart etwas größerer Mengen an Komplexbildnern, wie 0,02 n Na_2CO_3 und 0,02 n Tartrat oder anderer GBHA verbrauchender Kationen, wie Mg, Be, UO_2^{2+} und verschiedener drei- und vierwertiger Elemente, wird die in dieser Weise durchgeführte Extraktion unvollständig. Außer von den in Abschnitt 7 unter 5. genannten Elementen — die auch hier stören — kann man durch Wiederholung des Arbeitsganges nach erneuter Reagenszugabe das Calcium quantitativ extrahieren. Bei dieser Arbeitsweise gelingt es, 20 µg Calcium noch in Gegenwart von 1 mg Beryllium bzw. 1 mg Magnesium oder 2 mg U innerhalb der Fehlergrenze zu bestimmen (vgl. Tab. 6).

Die Möglichkeit, das Calcium auf diese Weise bei Gegenwart von 0,01 m Na_2CO_3 + 0,01 m Tartrat extrahieren zu können, erlaubt die Bestimmung auch neben größeren Mengen Barium und Strontium. Unter diesen Bedingungen wird Strontium zu etwa 3%, Barium zu weniger als 1% mitextrahiert. In Kombination mit der anschließenden Bestimmung nach Methode II bei Gegenwart von 0,001 n Na_2CO_3 (vgl. Punkt 4, S. 106) lassen sich dann 20 µg Ca in Gegenwart von 200 µg Sr bzw. 500 µg Ba noch bestimmen (vgl. Tab. 6). Bei größeren Mengen dieser Elemente führt hier eine wiederholte Verteilung und Reextraktion zum Ziel.

8. Analysenvorschrift zur Bestimmung kleiner Mengen Calcium

Eine passende Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Materials wird in geeigneter Weise aufgeschlossen und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein aliquoter Teil, der etwa 150—300 µg Calcium enthalten soll, wird in einen 250 ml-Meßkolben gegeben und — falls neutral — mit 25 ml 1 n Salzsäure versetzt. Nach Auffüllen auf etwa 200 ml mit doppelt dest. Wasser und Erwärmen auf etwa 80°C wird unter gelegentlichem Durchschütteln 20 min H_2S-Gas eingeleitet. Nach Abkühlen und Auffüllen bis zur Eichmarke mit Wasser werden etwa 75 ml der Lösung

10 min zentrifugiert. Von dieser Lösung werden genau 25 ml (entsprechend 15—30 μg Ca) in ein 50 ml-Becherglas abpipettiert, mit 5 ml 0,1 n Tartratlösung versetzt, auf ein Volumen von ungefähr 10 ml eingedampft und mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert. Diese Lösung wird dann je nach Anwesenheit der verschiedenen Fremdkationen weiter behandelt: Sind die in Tab. 3 aufgeführten Metalle höchstens in den angegebenen Mengen vorhanden, so kann das Calcium direkt, wie bei Methode II (S. 104) beschrieben, in der wäßrigen Phase bestimmt werden. Sind — insbesondere von Be, Mg, Sr, Ba und Uran — größere Mengen vorhanden, so setzt man zur Lösung 10 ml 2 n NaOH-Lösung und 5 ml 0,1 n Na_2CO_3-Lösung — bei Gegenwart größerer Mengen Zn, Ni, Co und Fe auch 5 ml 0,5 n KCN-Lösung — hinzu und extrahiert das Calcium in der auf S. 108 beschriebenen Weise. Nach Reextraktion mit 0,01 n Salzsäure wird dann anschließend das Calcium nach Methode II — gegebenenfalls bei Gegenwart von 0,05 n KCN und/oder 0,001 n Na_2CO_3 — in der wäßrigen Phase bestimmt. Wenn es sich bei der Extraktion nur um die Abtrennung von Mg, Be, U und verschiedenen drei- und vierwertigen Elementen handelt, so ist bei der nachfolgenden Bestimmung die Gegenwart von Tartrat nicht mehr erforderlich, und man kann unter Ausnutzung der etwas höheren Empfindlichkeit die Bestimmung auch nach Methode I durchführen und nach einer entsprechenden Eichkurve auswerten.

Zusammenfassung und Diskussion

Nach einer Methode, die sich bereits bei der Untersuchung der Metall-(II)-oxinate[6] bewährt hat, kann das zur Komplexschale gehörende Wasser von Diaquo-metall(II)-GBHA-Komplexen durch Alkohole verdrängt werden. Im Falle des Ca-GBHA-Komplexes erreicht man auf diese Weise, daß der Komplex nicht nur in rein organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform-Alkohol-Gemischen, sondern bereits in einer alkalischen Mischung der niederen Alkohole und Wasser löslich wird und so photometrisch bestimmt werden kann. Die Bestimmung ist neben einer größeren Anzahl von Elementen ohne weitere Trennungsoperationen möglich, weil das GBHA stabile gefärbte Komplexe nur mit Me^{2+}-Ionen gibt[1], von denen ein Teil sich mit KCN tarnen läßt. Eine Reihe von Elementen, besonders Blei und Wismut, verbrauchen jedoch das Reagens unter Bildung sehr stabiler ungefärbter Komplexe. Sie werden deshalb durch Sulfidfällung aus saurer Lösung vorher abgetrennt. Ebenfalls ungefärbte, aber weniger stabile GBHA-Komplexe bilden Be und Mg. Von diesen Elementen, sowie von Uran, kann aber der Ca-GBHA-Komplex durch Extraktion mit Chloroform-Hexanol-Mischung (1:1) aus stark alkalischer Lösung abgetrennt werden. Ebenso gelingt die Abtrennung von Sr und Ba durch (unter Umständen mehrfache) Extraktion bei Gegenwart kleiner Mengen CO_3^{2-}.

Interessanterweise ist der sehr stabile[2,10] UO_2^{2+}-GBHA-Komplex mit dem Chloroform-Hexanolgemisch nicht merklich extrahierbar. Das ist nach unserer Vorstellung zu erwarten: Wie Bayer[1] festgestellt hat, enthält der präparativ hergestellte UO_2^{2+}-GBHA-Komplex kein Wasser. Offenbar besetzen also die beiden O-Atome des Uranylions die beiden Koordinationsstellen, die bei den anderen gefärbten Me^{2+}-GBHA-Komplexen durch zwei

Wassermoleküle besetzt sind. Infolgedessen kann auch keine Löslichkeitserhöhung des UO_2^{2+}-Komplexes in organischen Lösungsmitteln durch die Verdrängung von H_2O-Molekülen durch Alkohole erfolgen.

Die photometrische Bestimmung kleiner Mengen Calcium als GBHA-Komplex bietet gegenüber der früher[8] von uns beschriebenen Extraktion und photometrischen Bestimmung als Butylammonium-trioxinato-calciat verschiedene Vorteile: Wegen des höheren Extinktionskoeffizienten des Ca-GBHA-Komplexes ist die Empfindlichkeit etwa 3mal so groß. Der Ca-GBHA-Komplex ist stabiler als der Ca-Oxinkomplex, wodurch ein geringerer Reagentienüberschuß erforderlich wird und damit die Untergrundextinktion, bzw. Färbung der Blindlösung geringer bleibt. Das GBHA ist weitgehend selektiv für zweiwertige Elemente. Dadurch ergeben sich geringere Störmöglichkeiten und einfachere Manipulationen zur Beseitigung der Störungen durch andere Elemente.

Die Entwicklung der Ca-Bestimmung mit GBHA stellt — abgesehen vom Methodischen — noch in anderer Hinsicht die logische Fortentwicklung unserer Arbeiten über die Metall(II)-Oxinate dar, worauf schon hingewiesen worden ist[7]: Durch Substitution des Oxins in 7-Stellung durch Mannichreaktion gelingt es[9], für zweiwertige Metalle, unter anderem auch für Magnesium, selektive Oxinderivate herzustellen. Derartige Verbindungen bilden aber — wohl wegen der Einführung zusätzlicher basischer N-Atome — mit den stärker basischen Erdalkalimetallen keine stabilen Komplexe mehr. Es war deshalb zu erwarten, daß entweder durch Einführung saurer Gruppen oder durch Verminderung der Basicität durch Aufspaltung des N-Ringes im Oxin für Calcium geeignete Komplexbildner erhalten würden. Diese Erwartung wird durch das GBHA(I) erfüllt, das als Verbindung des letzteren Typs aufgefaßt werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Bayer, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **90**, 2325 (1957). — [2] Bayer, E., u. H. Möllinger: Angew. Chem. **71**, 426 (1959); vgl. diese Z. **173**, 240 (1960). — [3] Bent, H. E., u. C. L. French: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — [4] Goldstein, D., u. C. Stark-Mayer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 437 (1958); vgl. diese Z. **169**, 123 (1959). — [5] Job, P.: Ann. Chimica, Sér. 10, **9**, 113 (1928); Sér. 11, **6**, 96 (1936). — [6] Umland, F., u. W. Hoffmann: Angew. Chem. **68**, 704 (1956); diese Z. **168**, 268 (1959). — [7] Umland, F., W. Hoffmann u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **173**, 211 (1960). — [8] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **165**, 161 (1959). — [9] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: Angew. Chem. **71**, 373 (1959); vgl. diese Z. **173**, 167 (1960). — [10] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: Angew. Chem., **72**, 324 (1960).

Priv.-Doz. Dr. F. Umland, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover, Callinstr. 46

Aus dem analytischen Laboratorium der Fa. Geigy A.G., Grenzach/Baden

Verwendung eines automatischen Titriergerätes für Titrationen mit Kaliumpermanganat

Von
G. Halfter und W. Kuttler

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. April 1960)

Anorganische Redox-Titrationen verlaufen zum größten Teil so rasch, daß sie in der Hauptsache mit der in der Potentiometrie üblichen Meßmethodik ermittelt werden, das heißt, man titriert bis zum größten Sprung. Es wurde versucht, ein Titriergerät, das unter dem Namen „Redoxomat"[1] in den Handel kommt, für solche Titrationen mit Kaliumpermanganat einzusetzen, die mit einer meßbaren Verzögerung ablaufen. Das Gerät wurde speziell für Redox-Reaktionen konstruiert, welche bei organischen Umsetzungen auftreten und einen langsamen Reaktionsablauf aufweisen. In solchen Fällen wird der Äquivalenzpunkt vom Gerät selbsttätig aufgesucht, wenn sich an dieser Stelle der Potentialkurve ein konstantes Potential ausbildet. Ist diese Voraussetzung gegeben, so kann das Gerät für solche Titrationen mit Erfolg eingesetzt werden. Treten am Äquivalenzpunkt Zersetzungen auf, die mit einer Potentialänderung verbunden sind, so muß das Gerät infolge seiner Konstruktion falsche Werte ergeben. Eine verstellbare Abschaltverzögerung gestattet aber auch dann noch, brauchbare Werte zu erzielen, wenn die Konstanz des Potentials länger als etwa 12 sec erhalten bleibt. Bei vielen von uns geprüften Reaktionen war es der Fall. So wurden mit Erfolg Diazotierungen, Nitrierungen und Reduktionen durchgeführt und betriebsmäßig gesteuert. Durch die Konstruktion des Gerätes wird die Reaktionsgeschwindigkeit zum bestimmenden Faktor für den Ablauf der Titration. In der Abb. 1 ist der Potentialverlauf einer langsam verlaufenden Redox-Reaktion wiedergegeben, wenn der Zufluß des Reaktionsteilnehmers intermittierend erfolgt. Bei den Punkten b, b_1, b_2 erfolgt jeweils ein weiterer Zufluß des Titriermittels, während bei dem Punkt c dieser Zufluß unterbleibt.

Der Punkt P der Potentialkurve wird also vom Gerät unabhängig von seiner absoluten Höhe selbsttätig aufgesucht, wenn die Reaktion durch Drücken auf den Startknopf in Gang gebracht wird. Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß das Gerät für potentiometrische Aufgaben wie z. B. Neutralisationen, bei denen die Potentialeinstellung momentan erfolgt

und ein Abfall des Potentials bei unterbrochener Zugabe nicht eintritt, in seiner ursprünglich gedachten Art nicht arbeiten kann. In solchen Fällen muß das Potential vorgewählt werden. Diese Voreinstellung kann aber leicht zu falschen Werten führen, wenn die Aktivität der Elektroden speziell der Metallelektroden sich ändert oder wenn die Konzentration und Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung Schwankungen unterworfen sind. Für solche Fälle wurde ein Gerät beschrieben, welches speziell für potentiometrische Aufgaben eingesetzt werden kann und sich ebenfalls den Äquivalenzpunkt selbsttätig aufsucht[2].

Für den Einsatz des Gerätes zur Titration mit Kaliumpermanganat wählten wir zunächst die Umsetzung mit Oxalsäure. Die Bedeutung der Titration liegt in der Verwendung dieser Reaktion zur Einstellung von Kaliumpermanganat als Normallösung und weiterhin in seiner großen Anwendung zur Bestimmung des Kaliumpermagnanatverbrauchs für die Wasser- und Abwasseruntersuchung. Wir erzielten bei der Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Oxalsäure ganz ausgezeichnete Werte. Der Vorteil bei der Verwendung des Redoxomaten für diese Titration liegt darin, daß man nicht bis zum erkennbaren Überschuß von Kaliumpermanganat (rosa Schimmer) titrieren muß, sondern, daß das Gerät genau am Äquivalenzpunkt abstellt. Tab. 1 zeigt dies überzeugend.

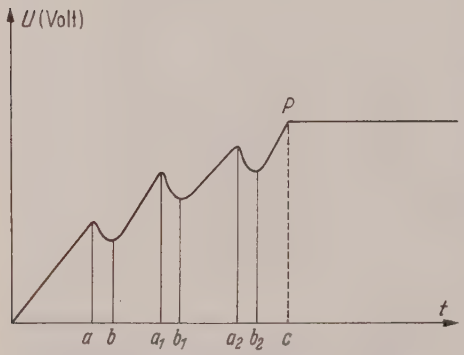


Abb. 1. Potentialverlauf einer langsam verlaufenden Redox-Reaktion bei intermittierendem Zufluß des Reaktionsteilnehmers

Tabelle 1

vorgelegte Menge $Na_2C_2O_4$-Lösung in ml	Verbrauch ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung bei Verwendung		Abschaltverzögerung
	der üblichen Methode	des Redoxomaten	Minuten
15	17,9	17,70	1
15	18,0	17,75	1
15	17,9	17,70	1

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß der Verbrauch für Kaliumpermanganat geringer ist als nach der visuellen Arbeitsweise. Der Grund liegt darin, daß der Punkt *P* in Abb. 1 bei dieser Reaktion schon erreicht ist, bevor man visuell erkennen kann, daß Kaliumpermanganat im Überschuß vorhanden ist.

Zahlreiche Untersuchungen über die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs im Abwasser haben uns von der Richtigkeit der Werte überzeugt. Um nun zu prüfen, inwieweit die Empfindlichkeit des Gerätes eine weitere Verdünnung der Reaktionslösung zuläßt, wurde in Modellversuchen mit 0,002 n und schließlich mit 0,001 n Lösungen gearbeitet. Es ergab sich, daß sogar mit den letzten noch einwandfreie Ergebnisse erzielt wurden. Bei diesen Verdünnungen ist eine Bestimmung nach der visuellen Methode nicht mehr durchführbar, da am Endpunkt ein zu großer Überschuß an Kaliumpermanganat gegeben werden muß, um den Endpunkt der Reaktion erkenntlich zu machen. Bei diesen Versuchen ist es wichtig, die Abschaltverzögerung so zu wählen, daß nicht in demselben Maße eine Zersetzung der Kaliumpermanganatlösung in der Reaktionslösung einsetzt, wie der tatsächliche Verbrauch der Lösung beträgt. So wurde festgestellt, daß man bei einer Abschaltverzögerung von 3 min unbrauchbare Werte erhält, weil durch die fortlaufende Zersetzung des Kaliumpermanganats in der Hitze ein weiterer Zufluß des Titriermittels erfolgt. Um diese Zersetzung des Kaliumpermanganats zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

Legt man 20 ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung vor und siedet diese Lösung eine bestimmte Zeitdauer, so wird ein Permanganatverbrauch festgestellt, der zur Siedezeit proportional verläuft. Eine direkte Titration läßt sich mit dem Redoxomat ausführen, wenn die vorgelegte $KMnO_4$-Lösung nach dem Sieden mit einer äquivalenten Menge $Na_2C_2O_4$-Lösung versetzt wird und dann bei konstanter Temperatur (75—77° C) titriert wird.

Fehlerquellen. Bei nicht Einhalten der Siedetemperatur, konstantem Volumen und (konstanter) genau abgestoppter Zeit treten Analysenergebnisse auf, die beachtliche Streuungen aufweisen (siehe Tab. 2).

Tabelle 2

vorgelegte Menge 0,01 n $KMnO_4$-Lösung ml	äquivalente Menge 0,01 n $Na_2C_2O_4$-Lösung ml	Verbrauch an 0,01 n $KMnO_4$-Lösung ml			Zeitdauer des Siedens in Minuten	Temperatur bei der Titration ° C
		a	b	c		
20	16,7	0,70	0,70	0,65	2	75,5—77
20	16,7	0,85	0,90	0,90	6	75,5—77
20	16,7	1,20	1,25	1,30	10	75,5—77
20	16,7	1,50	1,40	1,45	12	75,5—77
20	16,7	1,70	1,60	1,65	14	75,5—77
20	16,7	1,90	2,15	2,20	20	75,5—77

Für die Bestimmung der $KMnO_4$-Zahl dürften sich mit Hilfe des Gerätes noch sehr interessante und aufschlußreiche Aspekte aus weiteren Untersuchungen ergeben, da diese Methodik eine sehr wichtige Rolle in der Abwasseruntersuchung spielt.

Eine weitere Aufgabe, die uns interessant erschien, war die Prüfung des Gerätes im Einsatz für die Manganbestimmung nach Volhard-Wolff. Da uns für diese Untersuchungen keine Normalstähle mit bekantem Gehalt an Mangan zur Verfügung standen, mußten wir uns darauf beschränken, Modellversuche anzustellen, von denen hier einige wiedergegeben seien.

Die Mn^{2+}-Ionen enthaltende Lösung wird mit Zinksulfat, Zinkoxydschlamm versetzt und anschließend bis zum Sieden erhitzt. Bei geringen Mengen Mn^{2+} verläuft die Reaktion verhältnismäßig langsam, so daß eine Verzögerungsdauer von 1—3 min angewendet werden kann. Bei größeren Mn^{2+}-Mengen muß die Verzögerungszeit von 1 min auf 0,5 bzw. 0,25 min verkürzt werden. Je mehr Mn^{2+}-Ionen enthalten sind, um so mehr Braunstein wird gebildet, der die Reaktion des $KMnO_4$-Abbaues (Reduktion) katalytisch beschleunigt. Eine aufgestellte Kurve veranschaulicht diese Annahme (siehe Tab. 3).

Tabelle 3

Mn^{2+}-Lösung vorgelegt	Verbrauch ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung			Zeit	Temperatur	Verzögerung
ml	a	b	c	Minuten	° C	Minuten
2,5	4,1	4,15	4,2	unter 6	95	1
5,0	8,3	8,50	8,4	12; 13; 13	95	1
10,0	16,8	16,80	16,4	11; 10; 11	95	1
20,0	33,9	33,80	33,8	25; 21; 22	95	0,5

Zu jeder Titration werden 100 ml 0,1 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung zugesetzt und anschließend nach der üblichen Methode weiterbehandelt. 100 ml Fe^{3+}-Lösung entsprechen einer Menge von 0,56 g Eisen, die bei der angewandten Methode fast nie erreicht werden (0,1—0,2 g). Bei Zugabe von größeren Mengen Fe^{3+} (200 ml 0,1 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung) verlangsamt sich die Reaktion beachtlich. Tab. 4 zeigt eindeutig, daß eine quantitative Bestimmung von Mangan mit Hilfe des Redoxomaten ausführbar ist. Die gezeichnete Kurve verläuft (mit geringen Abweichungen) als Gerade.

Tabelle 4

Mn^{2+}-Lösung	Fe^{3+4}-Lösung	0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml		Zeitdauer	Verzögerung
ml	ml	a	b	Minuten	Minuten
2,5	100	4,15	4,20	unter 6	1
5,0	100	8.50	8,40	13	1
10,0	100	16,80	16,90	15; 11	0,5
15,0	100	25,20	24,90	14; 9	0,5

Mit den eben geschilderten Versuchen sollte gezeigt werden, daß mit Hilfe dieses Gerätes nicht nur Einsatzmöglichkeiten für Reihenuntersuchungen geboten sind, sondern, daß eine gute Möglichkeit besteht bei langsam sich einstellenden Potentialen den Reaktionsmechanismus der Umsetzungen zu studieren und daraus Schlüsse zu ziehen.

Zusammenfassung

Es werden einige Umsetzungen mit Kaliumpermanganat beschrieben, bei denen sich das entstehende Potential nicht momentan ausbildet, und für diese Titrationen wird der Einsatz eines Titrierautomaten diskutiert.

Literatur

[1] Halfter, G., u. G. Köhler: Chem.-Ing.-Techn. **31**, 340 (1958). — [2] Halfter, G., W. Kuttler u. G. Köhler: Chem.-Ing.-Techn. **31**, 734 (1959).

Dr. G. Halfter, Grenzach/Baden, Köchlinstr. 40

Aus dem Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí nad Labem (ČSR)

Über die Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Mischdüngern durch Titration mit Natriumhypochloritlösung

Von

Z. Řezáč und **M. Figarová**

(Eingegangen am 16. Mai 1960)

Die Reaktion zwischen Hypobromit und Ammoniak:

$$2\,NH_3 + 3\,BrO^- \rightarrow N_2 + 3\,H_2O + 3\,Br^-$$

wurde schon von Artmann u. Skrabal[1] zur Bestimmung von Ammoniumsalzen ausgenützt. Kolthoff u. Stenger[3] haben als Maßlösung eine Calciumhypochloritlösung verwendet. Die Titration erfolgt in hydrogencarbonathaltiger Lösung unter Zusatz von Kaliumbromid.

Zur Bestimmung von Ammoniumsalzen wurden auch potentiometrische[2,5] und amperometrische[4,6] Methoden ausgearbeitet, die auf dem angegebenen Prinzip beruhen. Die Titration wird in alkalischer Lösung ausgeführt. Diese Tatsache kann bei Anwesenheit von Stoffen Fehler verursachen, die in dieser Lösung als Niederschläge ausfallen[5]. Das gilt auch für Lösungen der Mischdünger, die große Mengen verschiedener Phosphate (hauptsächlich Calciumphosphate, aber auch Magnesium — und andere Phosphate) enthalten. Um diese Störung zu vermeiden, haben Simon, Sekerka u. Doležal[5] bei der Titration des Ammoniums in Phosphaten von Typus $MeNH_4PO_4$ (wo Me Zink, Mangan oder Magnesium ist) einen Zusatz von ÄDTA-Lösung verwendet. Dieses Verfahren ist aber etwas umständlich, weil der Überschuß des ÄDTA durch Hypobromit oxydiert wird, so daß er durch Fe^{III}-Salzlösung wieder entfernt werden muß.

Wir haben nun gefunden, daß zu diesem Zwecke die kondensierten Phosphate besser geeignet sind, weil sie nicht durch Hypobromit oxydiert werden, so daß ihr Überschuß unschädlich ist. Durch Vorversuche haben wir festgestellt, daß die beste Wirkung ein Präparat der Fa. R. E. Franz, Ltd., London, zeigt, welches als *Calgon S* bezeichnet ist. 5 ml einer 5%igen Lösung dieses Präparates genügen, um noch 100 mg Dicalciumphosphat mit Sicherheit in Lösung zu halten.

Ferner haben wir gefunden, daß zur Endpunktsanzeige, außer der potentiometrischen und amperometrischen Methode, auch die Dead stop-Methode verwendet werden kann. Gegenüber den zwei erstgenannten Methoden, die zur Endpunktsbestimmung eine graphische Auswertung erfordern, erlaubt die Dead stop-Methode die unmittelbare Erkennung des Titrationsendpunktes. Dies ist bei Serienuntersuchungen sehr vorteilhaft, weil dadurch Zeit erspart wird. Außerdem ermöglicht die Dead stop-Methode den Verlauf der Reaktion genau zu verfolgen. Daher kann die Maßlösung so schnell zugefügt werden, wie das nur das Fortschreiten der Reaktion erlaubt, ohne daß man Übertitrierung zu befürchten hat.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die etwa 0,1 n Natriumpypochloritlösung wurde aus 25 ml handelsüblicher Bleichlauge hergestellt, die mit Wasser zu 1 l verdünnt wurde. Der Titer dieser Lösung wurde gegen 10 ml einer $^1/_{30}$ m Ammoniumchloridlösung eingestellt, deren Gehalt durch die Destillationsmethode sorgfältig kontrolliert wurde.

Die 5%ige Calgon S-Lösung wurde durch Auflösung des gepulverten Präparates in Wasser unter Rühren hergestellt.

Alle anderen verwendeten Chemikalien waren vom p. a. Reinheitsgrad. Zur potentiometrischen Titration wurden das „Pehavi-Gerät" der Fa. Hartmann u. Braun sowie eine Kalomel- und Platinelektrode verwendet.

Zur Ausführung der Dead stop-Methode wurde eine 1,4 V Trockenbatterie verwendet. Von dieser wurde eine Spannung von 0,2 V mittels eines Potentiometers (560 Ω) an zwei Platinelektroden angelegt. Zur Stromanzeige diente ein Spiegelgalvanometer — „Titroskop" der Fa. Laboratorní přístroje, von der Empfindlichkeit $9 \cdot 10^{-9}$ A/mm. Die Platinelektroden wurden unter Wasser aufbewahrt. (Trocknen sie aus, so arbeiten sie erst nach Durchführung einiger Titrationen wieder einwandfrei.) Zum Rühren der titrierten Flüssigkeit wurde ein Magnetrührer verwendet.

An synthetischen Mischdüngern haben wir festgestellt, daß die Titration mit Natriumhypochloritlösung unter Anwendung von Calgon S-Lösung für die Ammoniakstickstoffbestimmung ohne weiteres verwendet werden kann. Folgende Arbeitsvorschrift für die *Ammoniakstickstoffbestimmung in Mischdüngern* hat sich bewährt:

10 g des Mischdüngers, der so zerkleinert ist, daß er durch ein Sieb 1 × 1 durchgeht, werden in einem mit Schliffstopfen versehenen 1 l-Meßkolben mit 800 ml Wasser übergossen. Hierauf fügt man 15 ml konz. Salzsäure hinzu und schüttelt den Inhalt des Kolbens kräftig durch, bis praktisch alles gelöst ist. Nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur Marke und Umschütteln wird die Lösung durch ein trockenes

Faltenpapier in ein trockenes Becherglas filtriert. Die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen und aus dem weiteren Filtrat werden 10 ml in ein 150 ml-Becherglas abpipettiert. Man verdünnt die Lösung auf etwa 75 ml, fügt 5 ml 5%ige Calgon S-Lösung hinzu und bringt die Lösung mit 20%iger Natriumhydroxydlösung unter Verwendung von Universalindicatorpapier auf p_H 7—8. Zu der neutralisierten Lösung fügt man etwa 5 g Natriumhydrogencarbonat und etwa 0,5 g Kaliumbromid, rührt mit einem Magnetrührer und titriert mit 0,1 n Natriumhypochloritlösung potentiometrisch, oder vorteilhafter nach der Dead stop-Methode.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der Ammoniakstickstoffbestimmung in verschiedenen Mischdüngern einander gegenübergestellt, die nach der

Tabelle. *Die Ammoniakstickstoffbestimmung in verschiedenen Mischdüngern*

Probe	Gefundener Gehalt an Ammoniakstickstoff in Prozent					
	Destillationsmethode		Potentiometrische Titration		Dead stop-Methode	
	Einzelbestimmung	Durchschnitt	Einzelbestimmung	Durchschnitt	Einzelbestimmung	Durchschnitt
Mischdünger 1	7,16	7,16	7,09	7,11	7,06	7,08
	7,16		7,12		7,10	
Mischdünger 2	5,76	5,76	5,74	5,74	5,74	5,72
	5,76		5,74		5,69	
Mischdünger 3	7,23	7,23	7,28	7,25	7,21	7,19
	7,22		7,21		7,16	
Mischdünger 4	5,38	5,39	5,23	5,23	5,20	5,19
	5,39		5,23		5,17	
Mischdünger 5	4,00	4,01	4,07	4,06	4,01	4,01
	4,01		4,05		4,01	
Mischdünger 6	6,29	6,30	6,35	6,33	6,33	6,31
	6,30		6,31		6,28	
Ammoniaksuperphosphat I	3,89	3,90	3,76	3,75	—	—
	3,90		3,73		—	
Ammoniaksuperphosphat II	3,40	3,40	3,44	3,43	—	—
	3,40		3,42		—	

üblichen Destillationsmethode und den beiden beschriebenen Methoden erhalten worden sind. Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen alle Werte sehr gut überein.

Die Gesamtdauer einer Bestimmung unter Anwendung der Dead stop-Methode ist etwa 15 min. Die 0,1 n Natriumhypochloritlösung ist gut haltbar, so daß ihr Titer nicht öfter als zweimal im Monat kontrolliert werden muß.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode der Ammoniakstickstoffbestimmung in Mischdüngern angegeben, die auf der Titration mit Natriumhypochloritlösung in hydrogencarbonathaltiger Lösung beruht. Zur Verhinderung der

Niederschlagsbildung wird das kondensierte Phosphat Calgon S benutzt. Zur Endpunktsanzeige wird die Dead stop-Methode vorgeschlagen.

Literatur

[1] ARTMANN, P., u. A. SKRABAL: diese Z. **46**, 5 (1907). — [2] KOLTHOFF, I. M., u. A. LAUR: diese Z. **73**, 177 (1928). — [3] KOLTHOFF, I. M., u. V. A. STENGER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 79 (1935); vgl. diese Z. **106**, 57 (1936). — [4] KOLTHOFF, I. M., W. STRICKS u. L. MORREN: Analyst **78**, 405 (1953); vgl. diese Z. **142**, 439 (1954). — [5] SIMON, V., J. SEKERKA u. J. DOLEŽAL: Chem. Listy **46**, 613 (1952); vgl. diese Z. **140**, 366 (1953). — [6] SIMON, V., J. SEKERKA u. J. DOLEŽAL: Chem. Listy **46**, 617 (1952); vgl. diese Z. **140**, 366 (1953).

Z. ŘEZÁČ, Ing. M. FIGAROVÁ, Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí n. L., Revoluční 86 (Tschechoslowakei)

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol als Reagens auf Zinkionen

Von

WALTER DIETERLE und HERMANN J. BECHER

(Eingegangen am 17. Mai 1960)

Organische Schwefelverbindungen haben in der anorganischen Analyse schon seit längerer Zeit Eingang gefunden. Man denke an Dithizon, Thionalid, Rubeanwasserstoff, an Xanthogenate und Thiocarbaminate. In zwei neueren Arbeiten sind auch das Mercaptobenzthiazol und das 8-Mercaptochinolin vorgeschlagen worden[1,2]. Von diesen erscheint das erste für Nachweisreaktionen weniger geeignet, da es bereits in schwach essigsaurer Lösung ausgefällt wird. Das letzte ist ein ausgesprochenes Gruppenreagens ohne Spezifität.

Auf der Suche nach einem empfindlichen Zinkreagens, das den Zinknachweis in Gegenwart von Manganionen gestattet, fanden wir im 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol eine weitere organische Schwefelverbindung, welche als analytisches Reagens geeignet erscheint. Die Verbindung ist im Handel erhältlich und in festem Zustand beständig. Sie ist in Wasser nur wenig, aber mit deutlich saurer Reaktion (p_H etwa 3,0) löslich. In starken wie in schwachen Alkalien löst sie sich unter Salzbildung leicht auf. Auch in aliphatischen Alkoholen ist sie leicht löslich. Zur Durchführung von Fällungsreaktionen ist nach unseren Versuchen eine 2%ige Lösung in Methanol geeignet. Zur Abpufferung werden noch 2% Natriumacetat zugesetzt. Verdünntere Lösungen verringern die Nachweisempfindlichkeit auf Zink-Ionen. Aus konzentrierten Lösungen

kann bei der Zugabe der Reagenslösung zur wäßrigen Analysenlösung 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol ausgeschieden werden.

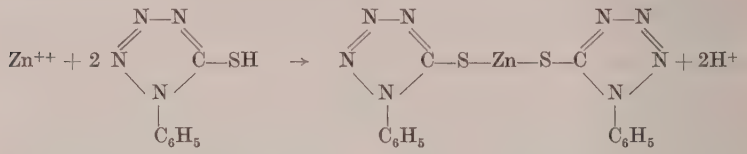
Tropft man die beschriebene Reagenslösung zu verdünnten Zinksalzlösungen, deren p_H durch Zugabe von Natriumacetat und Essigsäure auf 4—5 eingestellt worden ist, so beobachtet man eine weiße Fällung, welche nach kurzer Zeit feinkristallin wird. Bei sehr stark verdünnten Zinksalzlösungen tritt die Fällung erst nach einigen Minuten auf; durch Reiben mit dem Glasstab wird der Vorgang beschleunigt.

Zur Prüfung der Nachweisempfindlichkeit wurde eine reine Zinksulfatlösung bekannten Gehaltes in zunehmendem Verhältnis verdünnt und die Reaktion mit dem Reagens in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise ausgeführt. 25 μg Zink je Milliliter lassen sich in allen Fällen, gegebenenfalls nach einigen Minuten Wartezeit, besser nach Reiben mit dem Glasstab, durch die auftretende weiße Trübung nachweisen; bei 10 μg Zink je Milliliter befindet man sich an der Nachweisgrenze; zwar wird in den meisten Fällen beim Reiben noch eine schwache Trübung beobachtet, doch kann diese — zumal beim Vorliegen größerer Mengen von Ammoniumacetat — ausbleiben. Die Grenzkonzentration ist demnach $2:10^5$. Die vor allem im chemischen Praktikum gebräuchlichen Nachweisreaktionen mit $K_4[Fe(CN)_6]$ oder $(NH_4)_2Hg(SCN)_4 + CuSO_4$ ermöglichen im Reagensglasversuch nur Nachweisempfindlichkeiten von höchstens $1:10^4$. Ein Vorteil des neuen Reagenses ist weiterhin die Tatsache, daß Manganionen nicht stören; die Zinkionen können noch bei 100fachem Überschuß von Manganionen nachgewiesen werden. Nickel- und Kobaltionen geben mit dem Reagens ebenfalls Niederschläge; doch ist die Empfindlichkeit für diese Ionen ungefähr 10mal kleiner als für Zinkionen. Trotzdem müssen Nickel- und Kobaltionen (zumal wenn sie im Überschuß vorliegen) abgetrennt werden, bevor der Zinknachweis geführt wird. Nach unseren Untersuchungen genügt es zur Trennung nicht, das Gemisch aus ZnS, MnS, NiS und CoS mit 2 n Salzsäure zu extrahieren, da hierbei außer Zn^{2+} und Mn^{2+} auch störende Mengen an Ni^{2+} in Lösung gehen können. In solchen Fällen muß das Zn^{2+} aus der salzsauren Lösung nach Abpuffern auf p_H 4—5 wieder als Sulfid gefällt werden. Der erhaltene Niederschlag kann dann auf Zn geprüft werden.

Vor dem Nachweis auf Zn müssen auch die Kationen entfernt sein, die in salzsaurer Lösung schwer lösliche Sulfide bilden, da diese ebenfalls mit Phenylmercaptotetrazol reagieren. Ferner ist eine Abtrennung der Kationen aus der Eisen-Aluminium-Gruppe notwendig, die in dem für den Zn-Nachweis erforderlichen p_H-Bereich bereits durch Hydrolyse ausfallen können.

Die quantitative Zn-Bestimmung in dem aus Zn-Ionen und 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol gebildeten Niederschlag ergab 15,63% Zn. Für die Verbindung $Zn(C_7H_5N_4S)_2$ berechnet man 15,58% Zn. Die

Fällungsreaktion wird demnach durch die Gleichung



wiedergegeben.

Bei einer Anwendung von 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol zur quantitativen Zn-Bestimmung ist zu beachten, daß der Niederschlag leicht überschüssiges Fällungsmittel mitreißt. Langsame Fällung aus verdünnter Lösung und gründliches Waschen, erst mit Wasser und dann mit Methanol, sind unerläßlich. Zur Trocknung des Niederschlages genügen 110°C.

Versuchsteil

Für die Fällungsreaktionen mit 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol verwandten wir ein Präparat der Firma Th. Schuchardt. FP = 148°C. Das Produkt ist leicht gelb und von pulvriger Beschaffenheit. Zur Herstellung der Reagenslösung wurden 1 g hiervon und 1 g krist. Natriumacetat in 50 ml reinem Methanol gelöst. Von einer geringfügigen Trübung wurde abfiltriert. Nach mehreren Wochen hatte sich aus der Lösung wieder eine geringe Menge amorpher Flocken abgeschieden. Nach Filtration erwies sich die Lösung noch als verwendungsfähig.

Zur Durchführung des Zn-Nachweises wurde 1 ml der zu prüfenden, gegebenenfalls mit Essigsäure und Natriumacetat auf p_H 4—5 eingestellten Lösung mit 10—12 Tropfen der Reagenslösung versetzt und, meist nach leichtem Reiben mit einem Glasstab an der Reagensglaswand, einige Minuten lang beobachtet. Für den Zn-Nachweis im Gange einer vollständigen qualitativen Analyse wurden zunächst die H_2S- und die Urotropin-Gruppe wie üblich abgetrennt und aus dem Filtrat Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} und Co^{2+} in ammoniakalischer Lösung mit H_2S-Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 2 n Salzsäure extrahiert. Bei Abwesenheit von Ni^{2+} konnte in dem Extrakt nach Einengen und Abpuffern der Säure mit Natriumacetat unmittelbar auf Zn^{2+} geprüft werden. Andernfalls wurde die schwach essigsaure Lösung mit H_2S-Wasser versetzt, die entstehende Trübung oder Fällung abfiltriert oder, bei kleinen Substanzmengen, abzentrifugiert, in möglichst wenig verd. Salzsäure gelöst, abgepuffert und nunmehr auf Zn geprüft.

Zur Zn-Bestimmung in dem Niederschlag wurde eine Lösung mit ~30 mg Zn auf 300 ml verdünnt, mit etwas Natriumacetat gepuffert und mit 25 ml einer 1%igen Lösung von 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol in Methanol langsam und unter lebhaftem Rühren gefällt. Der Niederschlag setzte sich gut ab und konnte bald abzentrifugiert werden. Gewaschen wurde zunächst mit Wasser und dann mit der gleichen Menge Alkohol. Nach Trocknen bei 110°C wurde der Rückstand zur Zn-Bestimmung eingewogen. Diese erfolgte durch Titration mit Komplexonlösung und Eriochromschwarz als Indicator, nachdem die Einwaage durch Schütteln mit 5 ml 2 n kalter Natronlauge gelöst worden war.

Zusammenfassung

Eine 2%ige Lösung von 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol in Methanol gibt mit Zinklösungen auch bei starker Verdünnung einen weißen Niederschlag. Die Reaktion kann im Rahmen eines normalen analytischen

Trennungsganges zur qualitativen und auch zur quantitativen Zn-Bestimmung dienen. Von den mit Zn in einer analytischen Gruppe auftretenden Ionen des Ni, Co und Mn stören nur die beiden ersten und müssen abgetrennt werden.

Literatur

[1] Kuznecov, V. I., Ju. A. Bankovskij u. A. T. Jevinš: Ž. anal. Chim. **13**, 267 (1958); vgl. diese Z. **167**, 45 (1959). — [2] Spacu, G., u. T. I. Pirtea: Revue de Chimie (Bucarest) **1**, 5 (1956); vgl. diese Z. **165**, 453 (1959).

Privatdozent Dr. H. J. Becher, Labor. f. anorganische Chemie der Techn. Hochschule, Stuttgart-N, Schellingstraße 26
Dr. W. Dieterle, Heilbronn-Neckar, Adelbergerstr. 8

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. H.F.Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik.* Zweite, erweiterte Auflage. XVI, 408 Seiten mit 124 Abbildungen und 2 Farbtafeln. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959. Preis geb. 58,— DM.

In der vorliegenden 2. Auflage hat sich der Umfang des Buches auf fast das Doppelte vermehrt. Ebenso hat sich die Anzahl der Bearbeiter — Fachleute aus aller Welt — fast verdoppelt. Neu hinzugekommen sind: Ein einleitendes Kapitel über die „Theorie der Papierchromatographie" und im speziellen Teil Kapitel über Phosphatide und komplexe Lipide, über Pflanzenviren, über organische Basen, über Sterine und über den Nachweis der Steroide. Wesentlich neu gestaltet sind die Kapitel über Nucleine und ihre Bausteine, über Farbstoffe (früher Pigmente), Vitamine, Toxine und Alkaloide. Alle übrigen Kapitel sind nach neuesten Gesichtspunkten bearbeitet und erweitert. Am Schlusse jedes Kapitels ist die entsprechende Literatur zitiert. Eine Bibliographie im Anschluß an das Inhaltsverzeichnis weist auf die wichtigsten zusammenfassenden Darstellungen auf dem Gebiete der Papierchromatographie hin. Die Verff. haben wiederum Wert darauf gelegt, die Verfahren so darzustellen, daß die Heranziehung der Originalliteratur zur Ausführung nicht unbedingt erforderlich ist. — Der Herausgeber hat seinem Buch in der neuen Auflage ein Verzeichnis der Fachausdrücke der Papierchromatographie in englisch, französisch und deutsch angefügt. *Einem* deutschen Ausdruck wird jeweils der Vorzug gegeben, wodurch die Einheitlichkeit der Ausdrucksweise auf diesem Gebiet gefördert werden soll. Margot Zimmermann

F. Feigl, *Spot Tests in Inorganic Analysis.* Translated by R. E. Oesper. Fifth, enlarged and revised English Edition. XIII, 600 Seiten. Elsevier Publishing Comp. Amsterdam 1958. Preis 65 s.

In der 5. englischen Auflage der „Tüpfelreaktionen" wird die Trennung der speziellen Teile organische und anorganische Anwendungen, die schon in der 4. Auflage[1] durch Trennung in Band I und Band II begonnen wurde, völlig durchgeführt. Wie die 5. Auflage des organischen Teiles[2] ist nun auch der anorganische Teil als selbständiges Werk mit eigenem geändertem Titel erschienen. Der Umfang

des Werkes ist weiter angewachsen. Besonders erweitert wurde das Kapitel über „Anwendung von Tüpfelreaktionen zur Reinheitsprüfung, zur Prüfung von technischen Materialien und Untersuchung von Mineralen". In allen anderen Kapiteln wurden die alten Reaktionen überprüft und teilweise verbessert und neue hinzugefügt. — Das Buch von FEIGL ist schon lange als Standardwerk anerkannt und unentbehrlich, so daß es keiner besonderen Empfehlung bedarf.

[1] Vgl. diese Z. **143**, 279 (1954). — [2] Vgl. diese Z. **160**, 202 (1958).

MARGOT ZIMMERMANN

Anwendung der Statistik in der analytischen Chemie. K. DOERFFEL[1] erläutert sehr klar die Grundlagen der fehlertheoretischen Auswertung von Analysenergebnissen durch die Methode der Statistik. Behandelt werden die Zufallsfehler und die systematischen Fehler; die Begriffe der Standardabweichung, der statistischen Sicherheit, die F-Prüfung usw. werden entwickelt. An mehreren Beispielen wird gezeigt, wie die statistischen Methoden nutzbringend anzuwenden sind[2].

[1] Chem. Techn. **11**, 579—582 (1959). Techn. Hochsch. f. Chem. Leuna-Merseburg. — [2] Vgl. auch KAISER, H., u. H. SPECKER: diese Z. **149**, 46 (1956); DOERFFEL, K.: diese Z. **157**, 195, 241 (1957).

A. KURTENACKER

Die Spurenanalyse und ihre Anwendungen bespricht D. MONNIER[1] in einem allgemein gehaltenen Überblick. Es wird unterteilt in Makroanalyse (100 mg), Halbmikroanalyse (10—20 mg), Mikroanalyse (1 mg), Ultramikroanalyse (1 μg) und Submikroanalyse (0,001—0,01 μg). Die Unterteilung kann aber auch nach dem Gehalt des zu bestimmenden Elements in der Probe erfolgen (Prozent, ppm, ppb). Besprochen werden die Verluste, die durch Verflüchtigung, z. B. beim Glühen und Veraschen sowie durch Adsorption eintreten können. Verunreinigungen werden durch Reagentien, Wasser, Luft und durch das Gefäßmaterial eingeschleppt. Auch „analysenreine" Reagentien müssen meist noch gereinigt werden. Als recht widerstandsfähig erweisen sich Polyäthylengefäße. Die Analyse selbst gliedert sich in 3 Arbeitsgänge: Lösen, Abtrennen und Bestimmen. Die meisten Verluste und Verunreinigungen erfolgen bei der Abtrennung, die durch Fällung, Extraktion, Ionenaustausch, auch Papier- und Gaschromatographie, Verdampfen oder Elektrolyse vorgenommen werden kann. Die Bestimmung kleinster Mengen wird meist optisch, elektroanalytisch oder radiochemisch ausgeführt.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 314—321 (1959). Univ. Genf (Schweiz).

G. DENK

Spektralanalyse. *Ein Plasmagenerator als Anregungsquelle bei der Spektralanalyse* wird von V. V. KOROLEV und Ä. E. VAJNŠTEJN[1] beschrieben. Er kann zur Analyse einer Vielzahl von Elementen dienen, wobei die sehr hohe Spannungsstabilität des Generators von großem Vorteil ist. Die Hochtemperaturanregungsquelle eignet sich zur Analyse von festen Proben und Lösungen. Im letzten Fall darf man eine mit der Flammenphotometrie vergleichbare, hohe Genauigkeit der Bestimmung erwarten.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 658—662 (1959) [Russisch]. Vernadskij-Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR).

O. GAUTSCH

Über spektralanalytische Standards, die in der UdSSR hergestellt werden, berichten L. N. FILIMONOV und V. V. POLJAKOVA[1]. Die üblichen Arten der Herstellung und Untersuchung der Standards werden angeführt. Die Arbeit enthält Tabellen mit Einzelheiten über Standards für die Spurenbestimmung in reinen Metallen, wie auch für die Analyse von Kupfer-, Mangan-, Aluminium- und anderen besonderen Legierungen, Erzen und Konzentraten.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 972—980 (1959) [Russisch].

DAMJANA VUKANOVIĆ

Über den Einfluß von Fremdelementen bei der Funkenspektralanalyse von Lösungen berichten A. K. Rusanov und L. I. Sosnovskaja[1]. Sie untersuchen die Abhängigkeit der Linienintensität von den Eigenschaften und Menge der Lösungen unter verschiedenen Bedingungen. Die dabei erhaltenen Analysenempfindlichkeiten und die Reproduzierbarkeit von Meßwerten werden an Hand von vielen Diagrammen und Tabellen wiedergegeben. Es wird festgestellt, daß die Linienintensitäten der zu bestimmenden Elemente von den Anregungsbedingungen, von den Ionisationspotentialen der vorliegenden Substanzen und von der Art der Zersetzung im Funken abhängen. Der Einfluß von Fremdelementen ist am geringsten, wenn die Zersetzung zwischen solchen Oberflächenfilmen der Lösung stattfindet, die vom Funken nicht durchgeschlagen werden. Der Einfluß verstärkt sich, wenn sich zwischen Lösung und festen Elektroden gewisse Prozesse abspielen. Die Linienintensität hängt unter anderem nicht nur von der Viscosität und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung, sondern auch von der Geschwindigkeit der Oberflächenfilmerneuerung ab. Beim Arbeiten mit rotierenden und Capillarelektroden beträgt der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung $\pm 3-5^0{}_0$.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 643—657 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsinst. f. Industrie seltener Metalle, Moskau. O. Gautsch

Flammenphotometrie. *Die Ursachen für das Auftreten des Alkoholeffektes in der Flammenphotometrie* untersuchen A. Püschel und S. Eckhard[1]. Eine Erklärung ist allein deshalb nicht einfach, weil sich für eine vorgegebene Brenneranordnung beim Übergang von Wasser auf Alkohol als Lösungsmittel eine Änderung der versprühten Lösungsmittelmenge ergibt. Verff. betrachten als weitere Einflußgrößen die Viscosität und die Oberflächenspannung der versprühten Lösungen. Durch den Einfluß der Oberflächenspannung werden die kleinen Tröpfchen alkoholischer Lösung völlig verdampft, während die wäßrigen Tropfen teilweise durch die Flammen hindurchzufliegen vermögen. Weiteren Einfluß auf die beobachteten Intensitäten haben die Flammentemperaturen. Die unbeschickte Flamme ist in jedem Fall die heißeste. Zerstäuben kühlt die Flamme ab, brennbare Lösung kühlt dabei weniger als Wasser. Der Intensitätssprung beim Übergang von Wasser auf Alkohol ist so zum Teil auch auf erhöhte Flammentemperatur zurückzuführen. Die Intensitätszunahme, die beim Zerstäuben gleicher Lösungsvolumina von *Chrom-, Mangan- und Eisenchlorid in Methanol über Äthanol zu Propanol* auftritt, kann nicht durch Temperaturerhöhungen erklärt werden. Hier ziehen Verff. chemische Einflüsse zur Erklärung heran. Beim Zerstäuben dieser Salzlösungen liegen in der Flamme intermediäre Oxyde vor. Die zur Anregung gelangenden Atome können durch thermische Dissoziation oder durch chemische Reduktion dieser Oxyde entstehen, d. h. die Linienintensitäten werden außer durch die Flammentemperatur auch von dem „reduktiven Charakter" der Flamme, der von Art und Menge des zerstäubten Lösungsmittels abhängig ist, beeinflußt. Eine beobachtete Sonderstellung des Chroms gegenüber Mangan und Eisen macht diesen chemischen Einfluß sehr wahrscheinlich.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 731—735 (1959). Max Planck-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf. S. Eckhard

Über die Genauigkeit spektrophotometrischer Messungen referiert G. S. Terešin[1], wobei besonders die von G. Kortüm[2] vorgeschlagene Differentialmethode behandelt wird. Verf. diskutiert Gleichungen zur Berechnung der optimalen Extinktion, des Minimalfehlers und des optimalen Meßbereichs, wobei auch Ungleichheiten der Küvette berücksichtigt werden. Die von Bastian und Hiskey vorgeschlagene Gleichung zur Berechnung der optimalen Konzentration der

Vergleichslösung wird bestätigt unter der Voraussetzung, daß die Küvettenfehler berücksichtigt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 516—522 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. für allgem. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Angew. Chem. **50**, 193 (1937). H. WUNDERLICH

Die Genauigkeit bei der Röntgen-Emissions-Spektralanalyse. P. D. ZEMANY, H. G. PFEIFFER und H. A. LIEBHAFSKY[1] berichten über *eine statistische Untersuchung* und zeigen, daß bei 90 röntgenfluorescenzspektrometrischen *Zink-* und bei 216 *Strontiumbestimmungen* die tatsächliche Verteilung der Meßwerte mit der theoretischen Erwartung übereinstimmt. Werden mehrere Messungen zur Berechnung der Meßgröße benötigt, wie das z. B. bei einer Untergrundkorrektur erforderlich ist, so gilt das Fehlerfortpflanzungsgesetz.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1776—1778 (1959). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). F. ROSENDAHL

Röntgenfluorescenzanalyse. E. J. FELTEN, I. FANKUCHEN und J. STEIGMAN[1] beschreiben am Beispiel der binären Lösungen *Eisen/Kobalt* und *Eisen/Kupfer*, wie bei der Röntgenfluorescenzanalyse die *gegenseitigen Beeinflussungen der Elemente* durch Absorption usw. weitgehend ausgeschaltet werden können. Dazu messen die Verff. das Intensitätsverhältnis der Eisen- und Kobalt- bzw. Kupferstrahlung als Funktion der Probendicke und ermitteln durch Extrapolation das Verhältnis für die Probendicke $d = 0$. In der Arbeit werden genaue Angaben über die Auswertung mitgeteilt. Die Verff. variieren die Probendicke, indem sie eine verschiedene Anzahl von Filterpapierlagen, die mit der Probenlösung getränkt sind, analysieren. Neben den ausführlich behandelten Beispielen werden Meßwerte für die binären Lösungen *Eisen/Chrom*, *Eisen/Mangan* und *Eisen/Nickel* angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1771—1776 (1959) Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn N. Y. (USA). F. ROSENDAHL

Eine neue röntgenographische Methode zur Bestimmung von schweren Atomen in Medien kleinerer Ordnungszahl, die auf der Abhängigkeit der Rayleighstreuung von Röntgenstrahlen von der 3. Potenz der Ordnungszahl der Atome beruht, beschreiben C. A. ZIEGLER, L. L. BIRD und D. J. CHLECK[1]. Die neue Methode ist der bekannten Röntgenfluorescenzanalyse ähnlich, unterscheidet sich aber darin von dieser, daß der notwendige Apparat hier einfacher und billiger ist. Man wendet prinzipiell das gleiche Meßverfahren wie bei der Nephelometrie — jedoch hier mit Röntgenstrahlen — an, bestrahlt die Probe mit polychromatischen Röntgenstrahlen und zählt die Rayleigh-gestreuten Strahlen unter einem konstanten Winkel, der größer als 120° sein soll, mit einem Zählrohr, dessen Impulse zunächst einen Diskriminator durchlaufen müssen bevor sie auf dem Zähler angezeigt werden. Der Diskriminator läßt nur Impulse zum Zähler gelangen, die eine gewisse Mindestenergie besitzen, welche der Energie der primären Strahlung entspricht. Im Original diskutieren die Verff. die Theorie und die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Methode.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1794—1798 (1959). Tracerlab. Inc., Walthom, Mass. (USA). KLAUS BRODERSEN

Das freie (interstitiale) Volumen von Ionenaustauschersäulen spielt eine Rolle bei der Elutionschromatographie. Zu seiner Ermittlung entwickeln G. D. MANALO, R. TURSE und W. RIEMAN III[1] Gleichungen und prüfen diese experimentell an Dowex 50 und Dowex 1 verschiedener Vernetzung und Korngröße. Das relative freie Volumen erweist sich als unabhängig vom austauschbaren

Ion und der Korngröße. Bei geringer Vernetzung ist das freie Volumen sowohl beim Kationen- als auch beim Anionenaustauscher kleiner. Ungleichmäßig geformte Harze haben viel größere relative freie Volumina als kugelförmige.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 383—391 (1959). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). R. Klement

Gaschromatographie. S. Dal Nogare und J. C. Harden[1] beschreiben einen *Gaschromatographen mit programmierbarer Temperaturregelung.* Das Heizungssystem erlaubt lineare Temperaturanstiege von 2,5—30° C/min. Die Stabilität der Nullinie wird durch einen Pufferblock ermöglicht, der sich zwischen Säule und Detektorblock befindet und durch eine Strömungsregelung. Aufbau und Wirkungsweise der Säule sind ausführlich beschrieben. Ein Chromatogramm der Trennung der C_5—C_{10}-*n-Paraffine* zeigt die Vorteile der Arbeitsweise gegenüber dem isothermen Arbeiten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1829—1832 (1959). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). D. Jentzsch

J. H. Sullivan, J. T. Walsh und Ch. Merritt jr.[1] beschreiben die *Anwendung einer nichtlinearen Temperaturprogrammierung zur gaschromatographischen Trennung von Gemischen weiten Siedebereiches*, insbesondere von einer Mischung aus *12 Mercaptanen* (Siedebereich 35—220° C) und von einer Mischung aus *11 Sulfiden* (Siedebereich 37—235° C). Beide Gemische sind innerhalb von 28 min auf einer 2,10 m langen Squalan-Säule (25 Gew.-%$_0$ auf Firebrick, 30—60 mesh) bei Temperaturprogrammierung von 20—150° C zu trennen. Ergebnisse mit dem nichtlinearen Temperaturanstieg und ohne Strömungsregelung des Trägergases sind besser als die bei einem linearen Ansteigen der Temperatur. — *Apparatur.* Es wird ein umgebauter Aerograph Nr. A-100 (Wilkens Instrument and Res., Inc.) benützt. Der Detektorblock befindet sich außerhalb des Säulenraumes und ist immer auf 150° C geheizt. Die entsprechenden Zuleitungen werden ebenfalls auf dieser Temperatur gehalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1826—1828 (1959). Quartermaster and Engng. Center, U.S. Army, Natick, Mass. (USA). D. Jentzsch

A. B. Littlewood[1] diskutiert die von Ray[2] sowie Rosie und Grob[3] gegebenen Beziehungen über die *Empfindlichkeit von Katharometern* in der Gaschromatographie und die *Wärmeleitfähigkeit binärer Gasmischungen.*

[1] Nature (London) **184**, Suppl. 21, 1631—1632 (1959). King's College, Newcastle-upon-Tyne (England). — [2] Ray, N. H.: Nature (London) **182**, 1663 (1958). — [3] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). D. Jentzsch

N. Brenner und L. S. Ettre[1] beschreiben ein *Kondensationssystem zum Fraktometer 154 C* (Perkin-Elmer), das an das normale Gaseinlaßteil angeschlossen werden kann und das die Bestimmung von Verunreinigungen in Gasen bis etwa 0,1 ppm erlaubt. Die Arbeitsweise und die Anwendungsmöglichkeiten werden an folgenden Beispielen beschrieben: a) *Nachweis von Kohlendioxyd in Luft.* Bei Verwendung von 0,5 l Luft lassen sich noch 0,17 ppm nachweisen. b) *Acetylen in Luft oder Sauerstoff* kann noch bis zu 0,13 ppm erkannt werden, wenn 10 l Probe verwendet werden. Die Reproduzierbarkeit der Bandenhöhe betrug dabei $\pm 1{,}0$%$_0$, die der berechneten Bandenfläche $\pm 2{,}0$%$_0$. c) Aus *Elektrolytwasserstoff wurden Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methan und höhere Kohlenwasserstoffe* (C_4, C_5) im 0,1—5 ppm-Bereich nachgewiesen. Die Probenvolumina betrugen etwa 10—16 l. d) *1 ppm Acetylen* konnte aus *40 l Äthylen* nachgewiesen

werden. — *Arbeitsweise.* Die Kondensation findet in einer 50 cm langen Säule statt. die Kieselgel oder Polyäthylenglykol auf Chromosorb enthielt. Mit Kohlendioxyd-Aceton wird während des Durchströmens der Probe gekühlt. Stört bei der Trennung die Hauptkomponente, so wird dies noch während des Kühlens durch Helium herausgespült oder durch Evakuieren entfernt. Das Kühlbad wird dann durch ein Wasserbad (etwa 50—60° C) ersetzt und mit dem Trägergas die desorbierenden Verbindungen in die Trennsäule gespült. Für die Trennung der Verunreinigungen werden die üblichen Methoden angewandt. *Apparatur.* Es wurde das Fraktometer 154 C in Verbindung mit einem 1 mV-Schreiber (Leeds u. Northrup, Philadelphia) benutzt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1815—1818 (1959). The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (USA). D. Jentzsch

Papierchromatographie. *Glasgefäße als Tanks zur Papierchromatographie.* J. J. Kolb[1] beschreibt handelsübliche Glasgefäße, die sich zur Anwendung in der Papierchromatographie eignen, besonders wenn gleichzeitig mehrere Papierstreifen chromatographiert werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 666—667 (1959). Inst. Cancer Res. Philadelphia, Pa. (USA). D. Jentzsch

Eine Methode zur besseren Unterscheidung von Flecken mit nahe beieinanderliegenden R_f-Werten gibt L. I. Woolf[1] an. Die Probelösung wird in Mengen von 10 μl auf den Startpunkt aufgetragen und getrocknet. Das Auftragen wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Substanzkonzentration erreicht ist. Auf den trockenen Fleck gibt man mit Zwischentrocknung 3mal je 10 μl des Lösungsmittels, in dem die Substanz gelöst war (bei wäßrigen Lösungen Wasser). Dadurch bildet die Substanz einen Ring mit einem leeren Zentrum. Wird nun das Chromatogramm wie üblich entwickelt, so behält der Fleck bei der Wanderung seine Ringform bei. Bei nahe beieinanderliegenden R_f-Werten können die überlappenden Ringe gut voneinander unterschieden werden. Gleichzeitig wird durch die höhere Konzentration an der Peripherie des Fleckes die Nachweisempfindlichkeit wesentlich gesteigert. Dieses Verfahren ist sowohl für 1- als auch 2dimensionale Papierchromatogramme geeignet. Es ist aber nur für kleine R_f-Werte wirksam (bis 0,4), da mit zunehmender Laufstrecke sich die Ringform des Fleckens verliert und ein normaler Kreisfleck entsteht.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 431—432 (1959). Hosp. for Sick Children, London (England). Margot Zimmermann

Flavyliumperchlorat als Reagens bei der Papierchromatographie zum Nachweis von *Malonsäure, Indol, Pyrogallol, m-Toluylendiamin, Indolessigsäure, Adrenalin, 5-Hydroxytryptamin, Brenzcatechin, Phloroglucin, Hydrochinon* oder *Skatol* empfehlen K. Formanek und H. Höller[1]. Die Verff. verwenden wie J. Bartos[2] eine 0,25%ige Flavyliumperchloratlösung in Eisessig, die jedoch nicht mit Natriumacetat gepuffert ist. Keine Färbungen ergeben sich mit Histamin, Gallussäure, α-Naphthylamin, m-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, Benzidin, Bernstein- und Milchsäure.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 652—654 (1959). Univ. Wien (Österreich). — [2] Pharmac. Weekbl. **93**, 544 (1958); vgl. diese Z. **166**, 45 (1959).

Klaus Brodersen

Die Bestimmung der Gammastrahlen-Aktivität aus dem integrierten Absorptionspeak. D. F. Covell[1] gibt eine Methode an, die Gammastrahlen-Aktivität aus den digitalen Meßwerten der aufgenommenen Impulshöhenverteilung auch bei

Vorliegen von Gemischen zu errechnen. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß die Auswertung nicht mehr graphisch erfolgt und damit subjektive Fehlermöglichkeiten entfallen. Einzelheiten der Methode entnehme man dem Original. Der Verf. demonstriert sein Verfahren am Beispiel der *Gamma-Aktivität von Caesium-137* und *Mischungen von Caesium-137 und Zink-65*. Außerdem wird ein Ausdruck für die statistische Streuung der errechneten Meßgröße angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1785—1790 (1959). U.S. Naval Radiol. Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA). F. ROSENDAHL

Metallfällungen mit substituierten Phenylarsinsäuren. In Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[1] hat R. PIETSCH[2,3] Versuche über das Verhalten der drei isomeren Chlorphenylarsinsäuren[2] und der drei isomeren Carboxyphenylarsinsäuren[3] gegenüber Metallsalzlösungen angestellt. — Mit den isomeren Chlorphenylarsinsäuren geben die Erdalkaliionen, die Ionen der Platinmetalle, ferner V, Cr, Mo, W in ihren höchsten Wertigkeitsstufen, dann Tl^{I} und $As^{III,V}$ keine oder nur unvollständige Fällung. Viele andere Metalle werden quantitativ gefällt. Bei einer Gruppe dieser Metalle (Zn, Ti, Th, U^{VI}, Bi, $Hg^{I,II}$, In^{III}, $Sn^{II,IV}$, Y, Fe^{III}, Cr^{III}, Ag) wird der p_H-Wert des Fällungsbeginns durch die Stellung des Chloratoms im aromatischen Kern nicht oder nicht merkbar verändert. Bei anderen Metallen tritt bei Veränderung der Stellung des Chloratoms von der o- zur m- und p-Stellung eine Verschiebung des Fällungsbeginns nach stärker sauren Werten ein. Dies gilt für viele zweiwertige Metalle, außerdem für Al, Ce^{III}, La^{III}. Die Farben der Niederschläge entsprechen bei o-Chlorphenylarsinsäure den Farben der Metallionen, bei m- und p-Phenylarsinsäure ergeben sich einige Abweichungen. — Durch die Carboxyphenylarsinsäuren[3] werden weniger Metalle quantitativ gefällt als durch die anderen substituierten Phenylarsinsäuren. Besonders die o-Carboxyphenylarsinsäure gibt z. B. mit Ni- und Co-Salzen keine Fällung, Cu fällt unvollständig. Es bilden sich lösliche Komplexe, die gegen Lauge eine gewisse Beständigkeit aufweisen. Bei m- und p-Carboxyphenylarsinsäure wird diese Komplexbildung kaum noch beobachtet. Die Metallniederschläge der Carboxyphenylarsinsäuren sind oft schleimig und sehr schwer klar zu filtrieren.

[1] MUSIL, A., u. R. PIETSCH: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 796; PIETSCH, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 954, 1019; **1957**, 705; vgl. diese Z. **152**, 443 (1956); **163**, 130 (1958). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 854—860. Univ. Graz (Österreich). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 861—869. A. KURTENACKER

Die Extraktion von Metallsalzen mit Methylisobutylketon aus sauren Lösungen behandeln H. GOTÔ und Y. KAKITA[1] in einer 1. Mitteilung. Auf Grund von Vorversuchen sind folgende Elemente aus 6 n Salzsäure mit dem Keton extrahierbar: *Eisen(III), Antimon(III,V), Arsen(III,V), Zinn(IV), Selen(IV), Tellur(IV) Germanium(IV), Chrom(VI), Vanadium(V), Molybdän(VI) und Mangan(VII)* (aus Schwefelsäure). Diese Elemente werden näher untersucht und der jeweilige Extraktionsgrad wird in Abhängigkeit von der Säurestärke sowie beim Antimon(V) auch von der Elementkonzentration bestimmt. Die Extrahierbarkeit der Elemente aus Salpetersäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure ist praktisch vernachlässigbar. Der Einfluß der Zugabe dieser drei Säuren zu Salzsäure wurde in jedem Fall überprüft und zeigt gewisse Unterschiede. Die prozentuale Extraktion dieser Metalle beträgt unter optimalen Bedingungen: Fe^{III} 99,9%, Sb^{V} 100%, Sb^{III} 68%, Sn^{IV} 99%, As^{III} 91%, As^{V} 28%, Se^{IV} 99%, Te^{IV} 96%, Ge^{IV} 98%, Cr^{VI} 95%, V^{V} 87%, Mo^{VI} 95% und Mn^{VII} 34%. Nicht oder praktisch nicht extrahierbar sind nach dieser Methode Fe^{II}, Sn^{II}, Cr^{III}, Mn^{II}, V^{IV}, Uranylion (ist aber aus Salpetersäure

extrahierbar), Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, B, W, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, P, Bi, La, Ce, Pr, Th.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 1—20 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). E. Bankmann

Quantitative Prüfung von Extraktionsgleichgewichten. M. Oosting[1] zeigt an den Beispielen der *Extraktion von Kupfer und Nickel mit Oxin und Chloroform*, daß die früher entwickelten Gleichungen[2] den Verlauf der Extraktionen genau beschreiben. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentell festgestellten Zahlen sehr gut überein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 397—406 (1959). Analyt. Research Inst. T.N.O., Rijswijk (Niederlande). — [2] Oosting, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 301 (1959); vgl. diese Z. **174**, 371 (1960). A. Kurtenacker

Die Reaktionsfähigkeit verschiedener oxydierend wirkender Stoffe gegenüber verdünnter Kaliumjodidlösung haben A. P. Altshuller, C. M. Schwab und M. Bare[1] in Zusammenhang mit der Frage nach dem Vorkommen solcher Stoffe neben Ozon in der Atmosphäre untersucht. Es wird festgestellt, daß nicht nur Ozon, sondern auch Peroxysäuren (Peressigsäure), Acylperoxyde (Bernsteinsäureperoxyd) Hydroperoxyde (Cumolhydroperoxyd), Wasserstoffperoxyd, salpetrige Säure, Alkylnitrite (tert-Butylnitrit) und Stickstoffdioxyd mit Jodidion (0,06 m KJ-Lösung) in saurer Lösung auch bei sehr geringen Konzentrationen (1—10 μg/ml) rasch unter Freisetzen von Jod reagieren. Nur Dialkylperoxyde (Di-tert-butylperoxyd) sind nicht reaktionsfähig. In neutraler oder basischer Lösung reagieren Wasserstoffperoxyd, Nitrit und Alkylnitrite nicht oder fast nicht, Sulfaminsäure setzt die Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Jodid in schwach saurer Lösung sehr herab. Die organischen Peroxyde reagieren mit Jodion rascher als Ozon. Die Reaktion mit Jodion bei p_H 7 kann zur analytischen Bestimmung von Peressigsäure und Bernsteinsäureperoxyd dienen. Man mißt die Extinktion des Trijodions nach 10—60 min bei 353 nm.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1987—1990 (1959). Public Health Service, U. S. Dept. of Health, Educ. a. Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). A. Kurtenacker

Die volumetrische Bestimmung von Kupferron und Kupferronaten beschreiben I. A. Šeka und K. F. Karlyševa[1]. Die Titration erfolgt mit Eisenammoniumalaunlösung mit Ammoniumrhodanid als Indicator. Das gebildete Eisenkupferronat wird während der Titration laufend mit Chloroform extrahiert. Man kann das Kupferron direkt titrieren oder einen Überschuß von Eisenammoniumalaun zugeben und mit Kupferronlösung zurücktitrieren oder Eisenammoniumalaun mit Kupferronlösung direkt titrieren. — *Arbeitsweise.* 10—15 ml der Eisenlösung versetzt man mit 0,1—0,2 g Ammoniumrhodanid, 10—15 ml Chloroform und 20—25 ml 0,05 n Salpetersäure. Dann titriert man mit der Kupferronlösung bis zum Umschlag von Rot nach Hellgelb. Die Lösung soll 0,05—0,1 n an Sapetersäure sein, bei höherem Säuregehalt bildet sich freies Nitrosophenylhydroxylamin, das in Chloroform leicht löslich ist. Zur Bestimmung in Zirkonium- oder Hafniumkupferronat trocknet man diese bei 95—100° C, behandelt jeweils 0,1—0,5 g mit kalter 5%iger Natronlauge und filtriert nach einigen Stunden. Das Filtrat neutralisiert man gegen Phenolphthalein mit Salpetersäure und bestimmt Kupferron nach einem der obigen Verfahren. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Metallkupferronaten, freiem Nitrosophenylhydroxylamin und zur Analyse von Handelskupferron.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 656—658 (1959) [Russisch]. Inst. allg. u. anorg. Chem. Akad. Wiss., Ukrain SSR. K. Hertzog

Zur Herstellung von Standardgasmischungen mit einem Bestandteil in niedriger Konzentration (0,00001—1%) beschreibt J. Wacławik[1] eine geeignete Apparatur. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Capillaren, durch die das Trägergas und das zu dosierende Gas geleitet und anschließend gemischt werden. Es wird eine Formel zur Berechnung des Prozentgehaltes an dem Bestandteil niedriger Konzentration aus den Dimensionen der Capillaren und den Gasdrucken entwickelt und die praktische Brauchbarkeit der Formel gezeigt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 329—335 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allgem. Chem. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Entwicklung der Bezugsmaterialien mit bescheinigter Zusammensetzung. J. I. Hoffman[1] schildert anschaulich die Umstände, die im Jahre 1905 das *National Bureau of Standards* (NBS) veranlaßt haben, die Herstellung von Bezugsmaterialien mit verbürgter Zusammensetzung aufzunehmen. Man begann mit der Herausgabe von 4 Typen von Roheisen, heute sind bereits weit mehr als 600 Standards sehr verschiedener Art erhältlich. Ein überzeugender Beweis für die Zuverlässigkeit des NBS ist, daß in den 55 Jahren der Geschichte der Standards nur in einem Fall ein Irrtum in der Identitätsbezeichnung vorgekommen ist. Nur 2 Standards mußten zurückgezogen werden, weil sich die Zusammensetzung infolge Oxydation geändert hatte, in einem Fall war eine kleine Menge Lithium irrtümlich als Natrium angegeben. Die enge Zusammenarbeit zwischen NBS und den großen Laboratorien der amerikanischen Industrie bei der Entwicklung neuer Standards wird hervorgehoben. Dem NBS vergleichbare Einrichtungen im Ausland werden erwähnt, besonders das National Physical Laboratory und das Bureau of Analyzed Samples, beide in England. Ausführliche Schilderungen zeigen die Abhängigkeit zwischen der Entwicklung neuer Standards und dem Stand der analytischen Bestimmungsmethoden. Neue Analysenmethoden ermöglichen das Herausbringen neuer Standards, umgekehrt tragen neue Standards mit dazu bei, neue und vollkommenere Analysenmethoden zu entwickeln. Beispiel: (Bestimmung von Niob und Tantal in Gegenwart von Titan.) Ein Ausblick auf die Erfordernisse der Zukunft beschließt den lesenswerten Artikel.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1934—1940 (1959). National Bureau of Standards, Washington, DC. (USA). A. Kurtenacker

Über die Beziehungen zwischen der Stabilität der Metallkomplexe und der Struktur der Komplexbildner stellt G. Schwarzenbach[1] grundlegende Betrachtungen an. Mit Ausnahme von Oxydation und Reduktion sind alle Reaktionen von Metallkationen in wäßriger Lösung Substitutionsreaktionen, bei denen Wassermoleküle aus der Solvationsschale durch andere Liganden ersetzt werden. Es werden 3 Arten von Liganden unterschieden, nämlich einzähnige (Ammoniak, Acetat), chelatbildende (Äthylendiamin, Oxalat, Glycinat) und brückenbildende (Hydrazin, OH^-, S^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}). Die beiden letzten Gruppen sind aus sterischen Gründen mehrzähnig. Die Vertreter der letzten Gruppe sind aber unfähig, an dem gleichen Metallatom mehrere Koordinationsstellen zu besetzen. Sie binden stattdessen mehr als eine Kation unter Bildung mehrkerniger, unlöslicher Komplexe. Allgemeine Komplexbildner sind Sauerstoffdonatoren (Acetate, Citrate, Carbonate, Phosphate usw.) und Fluoride. Sie binden jedes Metallion mit mehr als einer Ladung. Die Stärke der koordinativen Bindung steigt enorm mit der Ladung des Metallions und sinkt mit seinem Radius. Die Stabilität der Bindung steigt mit der Basizität des Ligandatoms. Im Gegensatz zu den angegebenen Komplexbildnern sind Cyanide, schwere Halogene, Schwefeldonatoren selektive Komplexbildner. Sie verbinden sich nicht mit A-Metallen (mit Edelgas-Elektronenstruktur) sondern nur mit B-Metallkationen (mit 18 äußeren Elektronen) und Kationen der Übergangsmetalle. Ladung und Radius der Metallionen sind nicht mehr die beherrschenden

Faktoren der Bindungsstärke. Die Bindungsstärke steigt mit der Elektronegativität des Metallions. Die Chelatkomplexe sind gewöhnlich viel beständiger als die entsprechenden Komplexe mit mehreren einzähnigen Liganden. Der stärkste Chelateffekt vollzieht sich bei Bildung des kleinsten Ringes, der frei ist von Spannungen. Dies ist der Fünfring. Die Struktur der mehrzähnigen Liganden wird ausführlich diskutiert. An Hand der entwickelten allgemeinen Grundlagen wird das Verhalten zahlreicher organischer analytischer Reagentien, der allgemeinen komplexbildenden Agentien (ÄDTA usw.), der Stickstoffdonatoren von niedriger Basizität behandelt, die Stereochemie der ÄDTA-Komplexe wird besprochen und schließlich wird an Beispielen gezeigt, wie spezifische chelatbildende Agentien erhalten werden können.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 6—9 (1960). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).

A. Kurtenacker

Die Herabsetzung der Luminescenzausbeute von Phosphoren (in diesem Beispiel Cadmiumsulfid) durch Spurenelemente kann nach A. Bradley und N. V. Sutton[1] für analytische Zwecke ausgenutzt werden. Verff. verwenden für ihre Versuche mit Silber aktiviertes Cadmiumsulfid Nr. 1527 der United States Radium Corp. mit einer mittleren Teilchengröße von 10 μ, von dem 200 mg in 10—15 ml der verdünnten zu untersuchenden Lösung gegeben und gründlich verrührt werden. Kupfer und Silber werden quantitativ an das Cadmiumsulfid angelagert (die Verff. halten einen Austauschvorgang für wahrscheinlich) und setzen die Luminescenzausbeute proportional der Menge herab. Mengen bis zu 50 μg können so erfaßt werden. Zur Messung bestrahlen die Verff. das getrocknete Pulver in einem speziellen Probenhalter mit β-Strahlen einer Strontium(Yttrium)-90-Quelle und bestimmen gleichzeitig die Luminescenzausbeute mit einer Siliciumphotozelle. Die Methode ist im p_H-Bereich von 2—6 anwendbar und ist nahezu unabhängig vom Volumen der Lösung. Allerdings ist sie nicht selektiv. Zum Beispiel liefern 10 μg Silber dieselbe Herabsetzung wie 5 μg Kupfer und der Effekt ist additiv. Von 4 geprüften Metallen nimmt die Wirkung in der Richtung *Kupfer* > *Silber* > *Platin* > *Quecksilber* ab. Eisen, Nickel, Blei, Zinn und Zink liefern keinen Effekt. Bei unbekannten Proben kann die Methode dazu dienen, die Gruppe der Metalle, die edler als Cadmium sind, zu eliminieren, da nur solche Metalle eine Vergiftung hervorrufen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1554—1558 (1959). Assoc. Nucleonics, Inc., Garden City, N. Y. (USA).

F. Rosendahl

Die Darstellung von Sulfatocersäure für Maßlösungen beschreiben H. Diehl und G. F. Smith[1]. Man gibt eine gesätt. Lösung von $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ zu überschüssigem Ammoniak (D 0,90), verdünnt auf das Doppelte und rührt kräftig, wobei Cerhydroxyd in leicht filtrierbarer Form quantitativ ausfällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird der Niederschlag 2—3 Wochen an der Luft getrocknet, wobei noch etwa 2—3% mehr Wasser zurückbleiben sollen als der Formel $Ce(OH)_4$ entspricht. 10,4 g des gepulverten Präparats (100 mesh) versetzt man unter Rühren mit 50 ml Schwefelsäure, gibt langsam 150 ml Wasser hinzu, wobei in 30—60 sec eine klare, orangerote Lösung entsteht. Geringe Rückstände werden durch Erwärmen bei gleichzeitigem Rühren gelöst. Man verdünnt zunächst auf 650—750 ml und dann im Meßkolben zum Liter. Die resultierende, etwa 0,05 n Ce^{IV}-Lösung ist sehr titerbeständig.

[1] Talanta (London) **2**, 382—383 (1959). State College Ames, Iowa und Univ. Urbana, Ill. (USA).

G. Denk

Eine Untersuchung über die Eigenschaften von N-Phenylanthranilsäure, besonders im Hinblick auf seine Verwendungsmöglichkeit als *Redoxindicator*, wurde von R. Belcher, D. I. Rees und W. I. Stephen[1] durchgeführt. Das Oxydations-

potential, welches nach früheren Angaben zwischen 1,08 und 1,11 V liegt, erklärt nicht das tatsächliche Verhalten der Verbindung bei Redoxreaktionen, da dabei auch irreversible Vorgänge ablaufen können. Verff. bestimmen daher das Umschlagspotential, indem sie eine schwefelsaure 0,1 n Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung mit einer 0,1 n Lösung von Cer(IV)-sulfat in gleich konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von 2 Tr. N-Phenylanthranilsäure (0,25 g in 12 ml 0,1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 250 ml verdünnt) potentiometrisch titrieren, wobei kurz vor dem Umschlag mit 0,01 n Cersulfatlösung zu Ende titriert wird. Das beim Auftreten der ersten Rotfärbung herrschende Potential gilt als Umschlagspotential (Mittelwert 0,88 V). — Bei der *Titration von Fe^{II} mit Ce^{IV}* in 0,5—2 m Schwefelsäure schlägt der Indicator scharf von Farblos nach Rosa um. Die Werte sind ebenso gut wie bei Ferroin oder N-o-Tolylanthranilsäure. In stark saurer Lösung (4 m Schwefelsäure) ist der Umschlag zu langsam. Die *Titration von Fe^{II} mit Dichromat* liefert nur in 2—4 m schwefelsaurer Lösung, die je 80 ml 3 ml Phosphorsäure enthält, gute Werte. Weniger befriedigend ist die *umgekehrte Titration von Dichromat mit Eisen(II)*, sie liefert noch brauchbare Werte, wenn eine empirische Korrektur angebracht wird. Auch bei der Bestimmung von *$K_4[Fe(CN)_6]$ mit Cer(IV)* muß ein Blindwert berücksichtigt werden. Alle Titrationen werden mit etwa 80 ml Lösung durchgeführt.

[1] Chim. analytique **41**, 397—400 (1959). Univ. Birmingham (England). G. Denk

Die Identität der Farbreagentien Natriumrhodizonat und Tetrahydroxychinon schließen S. P. Singhal und B. D. Jain[1] aus ihren übereinstimmenden Farbreaktionen, ihren Benzoylderivaten und den Elementaranalysen. In neutraler Lösung ermitteln die Verff. weitere Farbreaktionen: ZrO_2^{2+} rot, Th^{4+} blau, Ce^{3+} blau; Ce^{4+} oxydiert das Reagens. Während die alkalischen Lösungen von Natriumrhodizonat sich leicht zersetzen, sind die Lösungen von Tetrahydroxychinon bei Zusatz von wenig Essigsäure und Formaldehyd wenigstens eine Woche stabil.

[1] Current Sci. **28**, 324 (1959). Univ. Delhi (Indien). Margot Zimmermann

Die Eigenschaften von Eriochromcyanin R, dem *Dinatriumsalz der 3,3'-Dimethyl-2''-sulfo-4-hydroxyfuchson-5,5'-dicarbonsäure*, das als Indicator bei chelatometrischen Titrationen, z. B. für Al, Zr, Fe, Mg und Cu verwendet werden kann, wurden von V. Suk und V. Mikeťuková[1] untersucht. Vor allem wurden die Dissoziationskonstanten und die Bildung von Metallkomplexen studiert. In stark saurer Lösung liegt Eriochromcyanin R als rotorange gefärbtes dipolares Ion H_4ER vor, welches mit steigendem p_H-Wert über das orange gefärbte H_3ER^- bei p_H 3,5 in das rote H_2ER^{2-} übergeht, dessen Absorptionsmaximum bei 520 nm liegt. Daraus bildet sich über das gelbe HER^{3-} (445 nm) bei p_H 10 das violette ER^{4-} (585 nm). In stark saurer Lösung entsteht wahrscheinlich das Kation H_5ER^+. Aus der Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert errechnen sich die Dissoziationskonstanten $K_1 = (1{,}46 \pm 0{,}07) \cdot 10^2$, $K_2 = (1{,}80 \pm 0{,}19) \cdot 10^{-6}$ und $K_3 = (1{,}46 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-12}$. — Drei- und vierwertige Metalle und ebenso Be^{2+} reagieren mit ER in saurem Medium zu dunkelroten oder rotvioletten Komplexen (Fe^{3+} violettblau). Cu^{2+}, Ni^{2+} und Co^{2+} bilden bereits in neutraler Lösung Komplexe, die anderen zweiwertigen Kationen erst in alkalischem Medium.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3629—3636 (1959). Univ. Prag (ČSR). G. Denk

Die Verwendung des Silberreduktors in der chemischen Analyse untersuchen J. Doležal, J. Drahošovský und J. Zýka[1]. Die Füllung ihres Reduktors besteht aus Silberblechschnitzeln oder geschnittenem Silberdraht. *Vanadat* wird schon in 0,2 n Salzsäure quantitativ reduziert; der durchschnittliche Fehler beträgt bei einer

Fließgeschwindigkeit von 15 ml/min bei der VO^{2+}-Titration mit 0,005 n Cer(IV)-sulfatlösung $\pm 0{,}2\%$. *Molybdat* wird bei 70° C in 2 n Salzsäure reduziert; der Fehler beträgt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 ml/min bei der Mo^{V}-Titration mit 0,05 n Cer(IV)-sulfat- oder 0,05 n Kaliumbichromatlösung $\pm 0{,}3\%$. *Fe^{III}-Salze* werden bereits bei Normaltemperaturen quantitativ reduziert, der Fehler beträgt $\pm 0{,}3\%$; Versuche, die direkte Fe^{III}-Salzreduktion durch Bindung mit Chelaton 3 (ÄDTA) einzuschränken, blieben erfolglos. *Cu^{II}-Salze* werden in 2 n Salzsäure bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 ml/min quantitativ reduziert. Die Reduktion von 0,1 n *Cer(IV)-sulfat* verläuft auch bei der hohen Strömungsgeschwindigkeit von 25 ml/min quantitativ, wenn $p_H < 3$ ist, desgleichen die von *Bromat* und *Permanganat* ($p_H < 6$). *Dichromat* wird in neutraler Lösung nur zu 10%, in Gegenwart von 0,05 m Schwefelsäure oder 0,1 m K_2SO_4 quantitativ reduziert, *Iridium(IV)-salze* in n-Salzsäure. *Sb^{V}-Salzlösungen* werden nur bei Temperaturen über 60° C und einer Strömungsgeschwindigkeit unter 3 ml/sec in 5—6 n Salzsäure quantitativ reduziert. *As^{V}-* und *Sn^{IV}-Verbindungen* werden unter denselben Bedingungen nicht reduziert. Zur Titration von Kupfer(I)-ion wurde eine besondere Reduktorenbürette konstruiert; über die Ergebnisse dieser visuellen und potentiometrischen Titrationen wird berichtet werden. — *Anwendungen. a) Fe und V in Ferrovanadin.* Eine 0,5 g-Probe wird in 40 ml 20%iger Salzsäure und 2 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird zweimal mit konz. Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit 30 ml 20%iger Salzsäure aufgenommen, in einen 100 ml-Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden im Silberreduktor reduziert, in 10 ml 44%iger Schwefelsäure aufgenommen und mit 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung potentiometrisch titriert. Der erste Potentialsprung entspricht dem Fe-, der zweite dem V-Gehalt. — *b) Cu und Fe in Messing.* Eine 0,5 g-Probe wird in 10 ml 20%iger Salzsäure unter Zugabe von 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst, die Lösung wird nach dem Wegkochen des H_2O_2 abgekühlt, in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden im Silberreduktor reduziert, unter Rühren mit überschüssiger 0,1 n Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, und die nicht umgesetzte Menge mit Fe^{II}-Lösung potentiometrisch oder in Gegenwart von Diphenylamin visuell titriert. Eine andere 10 ml-Probe wird nach der Reduktion in 1 m Schwefelsäure mit 0,01—0,1 n Kaliumdichromatlösung potentiometrisch titriert. Der erste Potentialsprung entspricht dem Cu^{I}, der zweite dem Fe^{II}. Die Fehler betragen nur einige Hundertstel Prozent. — *c) Sb in Flugstaub, Erzen und Konzentraten.* Eine 2 g-Probe (bei 0,5—2% Sb) oder eine 1 g-Probe (bei 2—5% Sb) oder eine 0,5 g-Probe (bei 5—10% Sb) wird im Porzellantiegel mit einem 3:1-Gemisch aus Schwefel und wasserfreier Soda geschmolzen und mit 100 ml heißem Wasser ausgelaugt; ist die Lösung grün, wird sie nach Zugabe von 2 g KCl erwärmt, dekantiert, und der Rückstand mit 1%iger Natriumsulfidlösung und endlich mit heißer 0,5%iger KCl-Lösung gewaschen; das Filtrat wird vorsichtig mit Essigsäure angesäuert, die klare Lösung nach dem Absitzen dekantiert und die Sulfide werden mit wenig heißem Wasser gewaschen. Dann wird der Niederschlag in 25 ml 0,2 m Natronlauge gelöst, erhitzt, vom Schwefel abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wird mit 5 ml konz. Wasserstoffperoxyd oxydiert, die Lösung wird auf 20 ml eingedampft, mit etwa 30 ml konz. Salzsäure versetzt, im Silberreduktor reduziert und mit 0,1 n Kaliumbromatlösung in Gegenwart von Methylorange visuell oder potentiometrisch titriert.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3649—3653 (1959). Univ. Prag (ČSR.)

Liselott Johannsen

Als Träger für sehr kleine Einwaagen beim Arbeiten mit der Quarzfaden-mikrowaage, bei der nur Gewichte bis zu 30 μg zulässig sind, empfiehlt R. S. Thomas[1] Würfelchen aus Polystyrolschaum, die eine Kantenlänge von 0,6—0,9 mm

und ein Gewicht von 3—8 μg haben. Mit dem gewogenen Schwamm wird die Lösung oder Suspension der Probe, insgesamt etwa 5—10 μl, unter Anwendung von Vakuum (um die Luft aus den Poren zu entfernen) aufgesaugt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der Schwamm wieder gewogen. Er wird von Wasser und Äthanol nicht angegriffen, wohl aber von den anderen organischen Lösungsmitteln. Die Temperatur von 65° C darf beim Trocknen nicht überschritten werden. Durch Veraschen des Schwamms oder durch Auflösen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel kann die Probesubstanz isoliert werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 831—834. Carlsberg Lab., Kopenhagen (Dänemark). G. Denk

Eine automatisch registrierende Thermowaage, mit der sowohl im Vakuum als auch unter Druck gearbeitet werden kann, wurde von J. G. Rabatin und C. S. Card[1] konstruiert. Die Last wirkt auf ein Torsionselement, welches über eine Photozelle die Gewichtsänderungen anzeigt. Da die Waage magnetische Dämpfung oder Luftdämpfung hat, verläuft die aufgezeichnete Linie des Gewichts geradlinig. Die gesamte Waage, einschließlich des Ofens und der anderen Nebengeräte, kann in eine Druckkammer gestellt werden. Dadurch ist es möglich, Untersuchungen mit CO_2, N_2, H_2S, CO, O_2 und NH_3 unter verschiedenen Drucken durchzuführen. Die Empfindlichkeit der Waage beträgt $\pm$ 0,2 mg bei Gewichtsänderungen von 100—200 mg.

[1] Analyt. Chemistry (Easton, Pa) **31**, 1689—1692 (1959). General Electric Co., Cleveland, Ohio (USA). G. Denk

Über die Herstellung und Eichung von Mikropipetten von 0,4—10 μl aus Polyäthylen berichten H. Mattenheimer und K. Borner[1]. Die Polyäthylenpipetten, die man in ein geeignetes Glasrohr einsetzt, werden aus Polyäthylenschlauch mit 0,5 mm lichter Weite hergestellt, indem man Schlauchstückchen in der Mitte erhitzt und vorsichtig auszieht. Der ausgezogene Teil wird durchgetrennt und die Pipette auf die Länge abgeschnitten, die sich aus dem Innendurchmesser und dem gewünschten Volumen errechnet. Durch Abschneiden dünnster Scheibchen mit einer Rasierklinge vom nicht ausgezogenen Ende kann man das Volumen einfach und sehr genau einstellen. Das Volumen wird colorimetrisch mit alkalischer p-Nitrophenollösung oder gravimetrisch geeicht. Ein Vergleich zeigt, daß Polyäthylenpipetten von 0,4—10 μl eine wesentlich größere Genauigkeit und deutlich geringere Streuung ($\pm$0,4%) als Konstriktionspipetten aus Glas von gleicher Größenordnung erreichen. Der Grund dürfte darin liegen, daß Polyäthylen hydrophob ist und kein Flüssigkeitsfilm zurückbleibt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 916—921. Freie Univ. Berlin. H. Haug

Eine automatisch und kontinuierlich arbeitende Destillationsapparatur für das Laboratorium haben N. Huppes und J. J. de Jong[1] entworfen. Die Beheizung des Destillationskolbens erfolgt durch 5 Infrarotlampen, deren Temperatur sich regelt, wenn der Dampfdruck im Kolben zu hoch wird. Auch die Kolonne wird in ähnlicher Weise beheizt. Die Intensität des Rückflusses wird ebenfalls konstant gehalten; sie kann geändert werden, wenn ein neuer Stoff überdestilliert. Das Destillat wird selbstregelnd in gleichen Mengen abgemessen und abgefüllt. Die Apparatur läuft täglich 24 Std ohne Wartung. Bei brennbaren Substanzen wird als Destillationskolben ein Gefäß aus nichtrostendem Stahl verwendet.

[1] Chim. analytique **41**, 436—444 (1959). Koninklijke Shell-Lab. Amsterdam (Niederlande). G. Denk

Auf mögliche Fehlerquellen bei der Verwendung von Polyäthylengefäßen macht L. S. Theobald[1] aufmerksam. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Brom, Salpetersäure usw. dringen in das Polyäthylen ein, so daß es z. B. schwer ist, aus einer Flasche, in der Schwefelwasserstoff aufbewahrt worden ist, den Schwefelwasserstoff durch Waschen zu entfernen. Bromdampf aus gesätt. Bromwasser färbt das Polyäthylen schon nach 1 min gelb, nach 90 min langem Kontakt ist häufiges Füllen und Stehenlassen mit Wasser zur Entfernung des Broms notwendig. Diese Eigenschaften des Polyäthylens können die Ursache von Fehlern bei analytischen Arbeiten sein.

[1] Analyst **84**, 570—571 (1959). Imp. Coll. of Science and Technol. South Kensington, London. A. Kurtenacker

---

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Löslichkeit organischer Verbindungen wird von J. A. Jaecker und F. Schneider[1] beschrieben. Einige Teilchen oder Kriställchen der Substanz werden auf einem schmalen Objektträger in eine kleine Kammer eingebracht, durch die man einen mit dem Dampf des Lösungsmittels beladenen Luftstrom (400—500 ml/min) leitet. Lösliche Verbindungen werden dabei verflüssigt, unlösliche bleiben unverändert. Man beobachtet durch eine Lupe mit 5—10facher Vergrößerung und notiert die Zeit bis zur Verflüssigung. Sie ist um so kürzer, je leichter löslich die Verbindung ist. Leitet man dann reine Luft über die verflüssigte Substanz, so verdampft das Lösungsmittel und Kristalle der Verbindung erscheinen in oft charakteristischen Formen. Es soll versucht werden, das Verfahren für quantitative oder halbquantitative Bestimmungen auszugestalten.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 801—803. Carrie Weber Junior High School, Port Washington, N. Y., u. Queens College, Flushing, N. Y. (USA).
A. Kurtenacker

Mit der chromatographischen Spaltung von racemischen Verbindungen befassen sich G. Karagounis, E. Charbonnier und E. Flöss[1]. Die Trennung wird in einer Säule vorgenommen, die eine optisch aktive Substanz, wie z.B. D-Weinsäure, auf Aluminiumoxyd aufgetragen enthält. Das Eluat wird polarimetrisch untersucht. Bei *D,L-Mandelsäure* werden 13% des Racemats in die optischen Antipoden aufgespalten. Bei *D,L-Menthol* wird 1% aufgetrennt; als optisch aktive Substanz wurde hier L-glutaminsaures Natrium verwendet. - *Arbeitsweise.* Aluminiumoxyd und Weinsäure werden im Verhältnis 1:0,45 gemischt und mit Wasser verrührt. Das Wasser wird im Vakuum verdampft und die Mischung noch einige Zeit auf erhöhter Temperatur gehalten. Damit wird eine Säule von 2,5 cm lichter Weite und 1 m Höhe gefüllt. Es werden sodann 200 ml einer 7%igen Lösung von D,L-Mandelsäure in Aceton-Petroläther (1:1) aufgebracht und mit reinem Aceton entwickelt. Man sammelt Fraktionen von 25 ml und bestimmt deren Drehung bei 5200 Å.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 84—89 (1959). Univ. Freiburg i. Br.
G. Kainz

Bestimmung organischer Hydroxylgruppen durch katalysierte Acetylierung. Das übliche Bestimmungsverfahren, bei dem die Probe mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert wird, erfordert 45 min langes Erhitzen auf dem Dampfbad. Nach J. S. Fritz und G. H. Schenk[1] läßt sich das Verfahren

durch Verwendung von Katalysatoren bedeutend beschleunigen und verbessern. Außer Pyridin ist Äthylacetat ein besonders geeignetes Lösungsmittel. Mit Perchlorsäure als Katalysator werden primäre und sekundäre Alkohole in diesem Lösungsmittel in 5 min bei Raumtemperatur quantitativ acetyliert. Sterisch behinderte Alkohole, Glykole, gewisse Zucker und Hydroperoxyde reagieren auch quantitativ. In Pyridin als Lösungsmittel dauert die Acetylierung sekundärer und behinderter Alkohole etwas länger (5—10 min). Man kann sie neben mäßigen Mengen tertiärer Alkohole bestimmen, die in der in Betracht kommenden Zeit nicht reagieren. Die Verff. haben 25 reine Alkohole, Zucker und 2 Hydroperoxyde in Äthylacetat- und in Pyridinlösung untersucht und fast durchwegs in sehr engen Grenzen die Sollwerte erhalten. Für Fructose und Saccharose ergeben sich in Äthylacetatlösung bei Raumtemperatur zu niedrige Werte. Hier wird 5—10 min langes Erhitzen auf 50° C in Pyridinlösung mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator empfohlen (Perchlorsäure darf wegen der Explosionsgefahr bei höherer Temperatur nicht angewendet werden). Wasser behindert die quantitative Acetylierung von Äthanol nicht, wenn ein genügender Überschuß an Essigsäureanhydrid gegenüber dem Wasser angewendet wird. Indol, Thioharnstoff, Harnstoff, Triphenylmethan stören nicht. Die störende Wirkung von einfachen Ketonen kann in Äthylacetat durch Kühlen auf 0° C oder durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel ausgeschaltet werden, in dem auch cyclische Ketone nicht stören. Aldehyde stören immer. Imide, Hydrazide, Oxime werden teilweise, Amine, Phenole, Mercaptane und einige Oxime quantitativ acetyliert. Doppelbindungen sowie Furanringe stören in Äthylacetat, dreifache Bindungen stören nicht. — *Ausführung.* Man versetzt die 3—4 mMol Hydroxyl entsprechende Probenmenge mit genau 5 ml 2 m Essigsäureanhydridreagens in Äthylacetat oder Pyridin (siehe unten), rührt bis zur Lösung und beläßt dann wenigstens 5 min bei Raumtemperatur. Man fügt 1—2 ml Wasser zu, schüttelt, versetzt mit 10 ml Pyridin-Wasserlösung (3:1), läßt 5 min stehen und titriert mit 0,55 m NaOH-Lösung (siehe unten) unter Verwendung von Mischindicator (3:1-Gemisch 0,1%iger neutralisierter Lösungen von Kresolrot und Thymolblau) bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett. Ein Reagensblindversuch wird parallel ausgeführt. Die Differenz zwischen Blindverbrauch an NaOH-Lösung und Verbrauch bei der Probe dient zur Berechnung des Gehaltes an Hydroxylverbindung. — *2 m Essigsäureanhydridreagens in Äthylacetat.* Man fügt 4 g 72%ige Perchlorsäure zu 150 ml Äthylacetat, pipettiert 8 ml Essigsäureanhydrid zu, kühlt nach 30 min auf 5° C, versetzt mit weiteren 42 ml gekühltem Essigsäureanhydrid, beläßt noch 1 Std bei 5° C und läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Das Reagens ist 2 Wochen haltbar. — *2 m Essigsäureanhydridreagens in Pyridin.* Man setzt 0,8 g 72%ige Perchlorsäure tropfenweise zu 30 ml Pyridin und fügt unter Rühren 10 ml Essigsäureanhydrid zu. Das Reagens ist vor Gebrauch frisch herzustellen. Zur Zuckerbestimmung bei 50° C versetzt man die Perchlorsäure durch 1,2 g p-Toluolsulfonsäure. — *0,55 m Natriumhydroxydlösung.* Man versetzt 185 ml gesätt. wäßrige NaOH-Lösung (carbonatfrei) mit 430 ml Wasser und 5400 ml Methylcellosolve oder absolutem Methanol.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1808—1812 (1959). State Univ., Ames, Iowa (USA).

A. Kurtenacker

Kohlenwasserstoffe. F. Armitage[1] gibt die *auf Isopren bezogenen gaschromatographischen Retentionszeiten von 26 Kohlenwasserstoffen*, die als störende Stoffe bei der Isoprensynthese in Frage kommen, für die beiden stationären Phasen Dimethylsulfolan (DMS) und Benzylcyanid-Silbernitrat (BC) bei 15, 22,25 bzw. 22,0° C und 35,0 bzw. 30,0° C an. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wurde ein Fraktometer GC-2 (Fa. Beckman) mit einem äußeren Wasserbad zur Temperaturkontrolle auf

$\pm 0{,}05°$ C verwendet. Als Trägergas diente Helium, die Detektortemperatur war 31° C. Die DMS-Säule bestand aus Kupfer und hatte eine Länge von etwa 5,5 m (⌀ 0,6 cm). Sie enthielt 8,62 g DMS auf 43,08 g Chromosorb (30—50 mesh, Johns Mansville). Die BC-Säule hatte eine Länge von etwa 3,5 m (Stahl). Sie enthielt 3,806 g Silbernitrat in 9,660 g Benzylcyanid auf 33,31 g Chromosorb.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 655—657 (1959). Polymer Corp. Ltd., Sarnia, Ontario (Canada). D. Jentzsch

K. Friedrich[1] untersuchte drei verschiedene Kieselgele (Sorte E_m, Sorte E_e, Fa. Schuchart, München, und Kieselgel amerikanischer Herkunft) für die *gaschromatographische Trennung der C_1—C_3-Kohlenwasserstoffe*. Nur die erste Sorte trennt *Acetylen* befriedigend *vom Propan*. Die Änderungen der Retentionszeiten mit der Betriebsdauer werden bis zu 630 Std mitgeteilt. — Als Gaschromatograph wurde das Modell 116 (Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH.) verwendet. Die Trennsäulen hatten eine Länge von 2 m und einen Durchmesser von 4,75 mm. Als Trägergas diente Helium. Die Arbeitstemperatur betrug 50° C. Die Körnung der Gele war 0,15—0,30 mm; um besser symmetrische Banden erhalten zu können, waren jeweils 3% Dioctylsebacinat zugefügt worden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 664—666 (1959). Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/Bodensee. D. Jentzsch

Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in flüssigen Kohlenwasserstoffen verwendet man nach Untersuchungen von P. R. Gray, D. H. Clarey und W. H. Beamer[1] die *Messung der β-Strahlen-Rückstreuung*. Die Messung der Rückstreuung an Stelle der bisher üblichen Messung der Absorption bringt Vorteile mit sich, die besonders in der relativ geringen Abhängigkeit des Meßwertes von der Dichte der Proben liegen. Dichtewerte der Proben müssen nur auf 0,01 g/ml genau bekannt sein. Die Genauigkeit der Analysen — auch die von Mischungen — liegt bei $\pm 0{,}03\%$. Im Original sind die Apparate und die Arbeitsweise beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2065—2068 (1959). Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). Klaus Brodersen

Alkohole. J. E. Zarembo und I. Lysyj[1] empfehlen die Verwendung von „Armeen SD" (Armour Chemical Division, Gemisch aus 20% Hexadecyl-, 17% Octadecyl-, 26% Octadecenyl- und 37% Octadecadienylamin) als *neue stationäre Phase zur gaschromatographischen Bestimmung von Alkoholen neben großen Mengen von Wasser*. Das mittlere Molgewicht des primären Amingehaltes ist 264 g, das durchschnittliche Molgewicht 297 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 22° C. Die Phase trennt eine Mischung folgender Substanzen nach der Polarität (in zunehmender Retentionszeit aufgeführt): Wasser, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, sec-Butanol, Isobutanol und n-Butanol. Eine quantitative Bestimmung ist ohne Mühe möglich. — *Arbeitsweise*. Es wird ein Cenco-Chromatograph mit einer Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitszelle in Verbindung mit einem 10 mV-Varian-Recorder verwendet. Die 6,7 m lange Kupfersäule war mit 33 Gew-% „Armeen SD" auf Chromosorb (Johns-Manville, 30—60 mesh) gefüllt. Das Helium strömte mit 85 ml/min, die Temperatur lag bei 88° C.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1833—1834 (1959). Food Machinery and Chem. Corp., Princeton, N. J. (USA). D. Jentzsch

Um den Gehalt an Aminoäthylvinyläther (I) bestimmen zu können, trennen I. Rosenthal, F. Jackson und W. Watanabe[1] die gegebenenfalls vorhandenen Verunreinigungen, wie die Schiffsche Base von I (= II), Äthanolamin (III) sowie die Schiffsche Base von III (= IV) durch Gegenstromverteilung nach Craig ab.

Die Verteilung erfolgt zwischen Methylenchlorid und Wasser. Die Verteilungskoeffizienten ($K = H_2O/CH_2Cl_2$) betragen für I: 0,45, II: 0,14, III: 13 und IV: 13. III und IV sind also bevorzugt in Wasser löslich, während I und II bevorzugt in die Methylenchloridphase gehen. Eine hinreichende Trennung der Verbindungen I und II von den Verbindungen III und IV ist durch Extraktion mit 3 Scheidetrichtern möglich. Zur Erfassung der Vinylgruppen wird die Probe mit Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt. Hierbei erfolgt eine Aufspaltung des Äthers. Der entstehende Vinylalkohol bildet — nach Umlagerung zu Acetaldehyd — mit Hydroxylaminhydrochlorid Acetaldoxim. Die dabei in Freiheit gesetzte Salzsäure wird acidimetrisch titriert. Der Gehalt an Aminoverbindungen wird durch Titration mit Salzsäure in wäßriger Phase bestimmt. — *Arbeitsweise. Bestimmung der Vinylgruppe.* Es werden etwa 10 mÄq Probe eingewogen, mit 10 ml Wasser und 2 Tr. Bromkresolgrünlösung versetzt und mit 0,5 n Salzsäure genau neutralisiert. Dann gibt man 50 ml 0,5 n Hydroxylaminhydrochloridlösung hinzu und erhitzt 2 Std auf 85 C. Nach dem Abkühlen wird die in Freiheit gesetzte Salzsäure mit 0,5 n Natronlauge zurücktitriert. — *Bestimmung des Amingehaltes.* 0,3—0,35 g Probe werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 0,1 n Salzsäure gegen Bromkresolgrün titriert. — *Abtrennung der Verbindungen I und II von den Verbindungen III und IV.* Es werden 3 Scheidetrichter zu je 200 ml verwendet. In den 1. Trichter gibt man 3 g Probe, löst in 25 ml 10%iger Natriumchloridlösung und spült mit 25 ml derselben Lösung nach. In den 2. und 3. Trichter gibt man 50 ml 10%ige Natriumchloridlösung. In jeden Trichter gibt man außerdem 1,0 ml 0,1 n Natronlauge. Nachdem man zum 1. Trichter 100 ml Methylenchlorid zugefügt hat, schüttelt man durch und transferiert die Methylenchloridphase in den 2. Trichter. In den 1. Trichter werden erneut 100 ml Methylenchlorid hinzugegeben. Es wird wieder durchgeschüttelt und sodann die Methylenchloridphase jeweils in den nächsten Trichter transferiert. Man wiederholt den Extraktionscyclus solange, bis durch den 1. Trichter insgesamt 6 Portionen von Methylenchlorid gewandert sind. Jede Methylenchloridphase, die den 3. Trichter verläßt, wird in einem Erlenmeyer-Kolben aufbewahrt. Die wäßrigen Phasen aus den 3 Trichtern werden mit 10 ml Wasser in einen Kolben gespült und mit 0,1 n Salzsäure (Indicator: Bromkresolgrün) titriert. Zu Nr. 6 der Methylenchloridphase fügt man 25 ml Wasser und soviel Äthanol hinzu, bis eine einphasige Lösung entsteht, und titriert mit 0,1 n Salzsäure. Der hierbei ermittelte Amingehalt darf maximal 0,25% des Amingehaltes der wäßrigen Phase betragen, sonst ist der Trennvorgang unzureichend. Der Gehalt an Äthanolamin (Milliäquivalent/Gramm Einwaage) = Milliliter 0,1 n Salzsäure (Wasserphase) — 3,0/10 Einwaage. Gewichtsprozent Schiffsche Base (II) = Milliäquiv. · 0,113 · 100/g. Gewichtsprozent I = Milliäquiv. · 0,087 · 100/g.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1702—1705 (1959). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA). G. Kainz

Einen einfachen Nachweis von Phosphorsäureestern auf Papierchromatogrammen beschreibt E. S. Rorem[1]. Das getrocknete Chromatogramm wird dazu in eine 0,5%ige Lösung von Chininsulfatdihydrat in abs. Äthylalkohol getaucht. Bei Betrachtung im UV-Licht (Niederdruckquecksilberlampe, 2537 oder 3600 Å) im dunklen Raum geben sich die Phosphate als helle Flecken auf intensiv graublauem Fluorescenzuntergrund zu erkennen. Die Methode ist sehr empfindlich (bis 0,007 µMol P/Fleck). Nach der möglichst schnellen Markierung der Flecke kann man das Chininsulfat mit abs. Äthylalkohol ohne Veränderung des Chromatogramms wieder herauswaschen. Chininsulfat ist zwar nicht spezifisch für Phosphorsäureester, doch ist die Ansprechempfindlichkeit für andere Verbindungen in Chromatogrammen dieses Typs, wie freie Zucker oder Aminosäuren, sehr gering

(> 40 μg bzw. > 15 μg je Fleck). Zur Sicherheit kann der Chininsulfatbehandlung ohne Störung ein Besprühen mit oder Tauchen in Ninhydrinlösung folgen. Purine, Pyrimidine und Nucleoside sprechen hierbei deutlich an. Die Papierionophorese und die Chromatographie mit flüchtigen Puffern und Lösungsmitteln sind für die Tauchmethode ideal geeignet. Die Anwesenheit von anorganischen Salzen beeinträchtigt den Phosphornachweis erheblich. Störungen durch Trichloressigsäure und andere lassen sich weitgehend durch Waschen mit abs. Äthylalkohol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln vor dem Tauchvorgang mit Chininsulfat ausschalten. Die Papiere Whatman Nr. 1 und Schl. & Sch. Nr. 507 sind gleich gut geeignet. Ein vorheriges Waschen des Papieres ist meist ratsam.

[1] Nature (London) **183**, 1739—1740 (1959). U.S. Dept. Agriculture, Albany, Calif. (USA). E. Bankmann

Für die photometrische Bestimmung quaternärer Ammoniumionen durch Extraktion der gebildeten *Hexanitrodiphenylamin-Komplexe*[1] mit Chloroform oder Methylenchlorid gibt G. Schill[2] 3 Methoden an. Amine beeinflussen die Bestimmungen bei hohen p_H-Werten nicht. Es können auch Zweikomponenten-Mischungen analysiert werden, wenn der eine Bestandteil bei p_H 11 in $CHCl_3$ löslich ist. Im Ganzen hat der Verf. 17 verschiedene Substanzen untersucht. Die 3. Methode eignet sich auch für Verbindungen mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen. — *1. Methode.* $3—10 \cdot 10^{-7}$ Mol der quaternären Ammoniumverbindung werden in 5,0 ml Wasser gelöst, 0,3 ml 0,1 n Natronlauge, 5 ml Chloroform und 5,0 ml Hexa-Chloroform-R (10 mg Hexanitrodiphenylamin in 100 ml $CHCl_3$) zugegeben und 15 sec geschüttelt. Die organische Phase wird ohne Filtration abgelassen und die Extraktion mit je 5 ml Chloroform wiederholt, bis die organische Phase farblos bleibt. Man füllt die im 50 ml-Meßkolben vereinigten Extrakte mit Chloroform zur Marke auf, versetzt mit 5 mg Tetrabutylammoniumjodid (TBAJ), schüttelt um und photometriert in 10 mm Schichtdicke bei 420 nm gegen einen Blindansatz. Für den Blindansatz benutzt man nur 3,0 ml Hexa-R und 2 ml organisches Lösungsmittel. Man extrahiert nur 3mal, füllt auf 50 ml auf und fügt TBAJ zu. *2. Methode.* Hier wird an Stelle von Chloroform und Hexa-Chloroform-R Methylenchlorid und Hexa-Methylenchlorid-R verwendet. *3. Methode.* $3—10 \cdot 10^{-7}$ Mol quaternäre Ammoniumverbindung werden in 5,0 ml Wasser gelöst, 20 ml Methylenchlorid, 5,0 ml Hexa-Methylenchlorid-R und 2,0 ml 10 n Natronlauge werden zugegeben und es wird etwa 10 sec geschüttelt. Die organische Phase wird ohne Filtration abgelassen und die Extraktion mit 5 ml Methylenchlorid durch 1 min langes heftiges Schütteln wiederholt. Jetzt setzt man 1,0 ml Hexa-Methylenchlorid-R zu und schüttelt nochmals 10 sec. Die organische Phase wird ohne Filtration abgelassen und die Extraktion wie beschrieben wiederholt, bis der Extrakt farblos bleibt. Die Fraktionen werden im 50 ml-Meßkolben mit Methylenchlorid bis zur Marke aufgefüllt. Nach Zufügen von 5 mg TBAJ wird die Messung wie oben beschrieben gegen einen Blindansatz durchgeführt. — *Herstellung von Hexanitrodiphenylamin.* Dipikrylamin z. A. löst man in möglichst geringer Menge 1 n Natronlauge, stellt mit 1 m Phosphorsäure auf p_H 10 ein, gibt Kieselgur zu, bis eine möglichst trockene Mischung entsteht, füllt diese in einen Perkolator und eluiert mit $CHCl_3$, bis alles Pentanitrodiphenylamin extrahiert ist. Der Perkolator wird entleert, das Kieselgur mit konz. H_3PO_4 versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung auftritt, jetzt wird wieder in den Perkolator gefüllt und mit $CHCl_3$ eluiert. Das Eluat wird unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingeengt, das ausgeschiedene Hexanitrodiphenylamin abfiltriert, getrocknet und geschützt aufbewahrt.

[1] Vgl. das folgende Referat. — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 341—352 (1959). Royal Inst. Pharmacy, Stockholm (Schweden). H. Pohl

Die Dissoziationskonstanten, Verteilungskoeffizienten und Absorptionsspektren von Hexanitrodiphenylamin und Pentanitrodiphenylamin bestimmen G. Schill und B. Danielsson[1]. Die beiden Verbindungen haben unterschiedliche Dissoziationskonstanten und können leicht getrennt werden. Mit quaternären Ammoniumionen erhält man Verbindungen, die sich mit Chloroform oder Methylenchlorid aus wäßriger Lösung extrahieren und photometrisch bestimmen lassen. Das Reagens muß zu diesem Zweck frei von Pentanitroverbindungen sein. Die chromatographische Reinigung von handelsüblichem Hexanitrodiphenylamin wird von den Verff. beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 248—254 (1959). Royal Inst. Pharmacy, Stockholm (Schweden). H. Garschagen

Mit der Bestimmung von kleinen Mengen eines sekundären Amins in aliphatischen primären Aminen mit hohem Molekulargewicht befassen sich A. J. Milun und J. P. Nelson[1]. Das primäre Amin wird vorerst durch *Reaktion mit Salicylaldehyd* in die schwach basische Schiffsche Base übergeführt. Nach Zugabe von Bromkresolgrün wird dann die Extinktion bei 627 nm gemessen. Der Gehalt an sek. Amin wird an Hand einer Eichkurve, die für das betreffende Gemisch angefertigt wurde, ermittelt. Es können bis zu 1% sek. Amin in einem primären Amin bestimmt werden. Die Methode ist für aromatische Amine nicht anwendbar, da diese zu schwach basisch sind. — *Arbeitsweise.* 0,625 g Probe werden in 25 ml Isopropanol gelöst und 2 ml davon in einen 10 ml-Meßkolben pipettiert. Man fügt 2 ml Salicylaldehydlösung (5 ml frisch dest. Salicylaldehyd mit Isopropanol auf 50,0 ml verdünnt) hinzu sowie nach 10—30 min 2 ml Bromkresolgrünlösung (0,03 g Bromkresolgrün + 10 ml Isopropanol + 0,40 ml 0,1 n Natronlauge mit Isopropanol auf 200 ml aufgefüllt). Nach dem Auffüllen zur Marke mißt man die Extinktion bei 627 nm gegen Isopropanol als Leerwert. In gleicher Weise stellt man eine Eichkurve mit primärem Amin her, das bis zu 1% sek. Amin enthält.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1655—1657 (1959). General Mills, Inc., Minneapolis, Minn. (USA). G. Kainz

Eine spektralphotometrische Bestimmung von primären Nitroparaffinen ist, wie I. R. Cohen und A. P. Altshuller[1] mitteilen, nach Kuppeln mit p-Diazobenzolsulfonsäure bei p_H 4,3 möglich. Sekundäre Nitroparaffine und 2-Nitro-2-alkyl-1-alkanole stören nicht; 2-Nitro-2-alkyl-1,3-alkendiole stören. Nitromethan ist bei 440 nm in Mengen bis zu 50 μg/ml erfaßbar. Nitroäthan und 1-Nitropropan lassen sich bei 395 nm in Mengen bis zu 80 bzw. 100 μg bestimmen. — *Arbeitsweise.* 1 ml Probe und 1 ml 10%iges Methanol in Wasser (als Leerwert) werden in 2 getrennte Erlenmeyer-Kolben gegeben. Zu beiden Lösungen gibt man je 1,4 ml Pufferlösung (siehe unten) und 0,6 ml Kalilauge (30 g KOH/l). Unter Rühren setzt man 5 ml Reagenslösung (siehe unten) hinzu. Dann mißt man innerhalb von 10 min die Extinktion bei 440 nm (Nitromethan) bzw. bei 395 nm (bei den höheren Nitroparaffinen). — *Pufferlösung.* Man vermischt 4 Teile einer Lösung von 10,4 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$/l mit 1 Teil einer Lösung von 17.88 g $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$/l. — *Reagenslösung.* Man vermischt gleiche Teile einer KNO_2-Lösung (1,1 g/100 ml) und einer Sulfanilsäurelösung (7,2 g Sulfanilsäure + 18 ml konz. Salzsäure, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1638—1640 (1959). U.S. Dept. Health, Educat., Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). G. Kainz

Die gaschromatographische Trennung der C_1—C_4-Nitroparaffine bei der gasförmigen Nitrierung handelsüblicher Butane beschreiben R. M. Bethea und T. D. Wheelock[1]. Als stationäre Phasen werden Apiezonfett T, Lubriesal-Hahn-

fett und Wemco C-Transformatoröl bei verschiedenen Temperaturen herangezogen. Beispiele für die quantitative Analyse werden gegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1834—1836 (1959). State Univ. Ames, Iowa (USA).
D. Jentzsch

Nitroverbindungen, insbesondere Dinitrophenylhydrazone von Carbonylverbindungen lassen sich, wie L. Blom und J. Caris[1] berichten, nach chromatographischer Trennung titanometrisch bestimmen. 20 μg von verschiedenen Carbonylverbindungen wurden mit Abweichungen von —0,8 bis +4,0 μg erfaßt. — *Arbeitsweise.* Die Trennung der Dinitrophenylhydrazone erfolgt nach den Angaben von W. Matthias[2]. Die Substanzflecken am Chromatogramm werden ausgeschnitten und in ein kleines Titrationsgefäß gebracht, das sauerstofffreie Essigsäure enthält. Nach Zugabe von Natriumacetat werden etwa 0,5 ml 0,003 n Titan(III)-chloridlösung hinzugefügt. Man erhitzt 5—10 min auf 50° C und rührt dabei. Nach Ansäuern mit Salzsäure wird der Überschuß von Titan(III)-chlorid mit 0,03 n Eisen(III)-chloridlösung und Rhodanid als Indicator zurücktitriert. Luft ist bei der Titration sorgfältig auszuschließen.

[1] Nature (London) **184**, Suppl. 17, 1313—1314 (1959). Staatsmijnen in Limburg, Geleen (Niederlande). — [2] Naturwissenschaften **43**, 351 (1956); vgl. diese Z. **156**, 120 (1957). G. Kainz

Über eine oxydimetrische Hydroxylaminmethode der Carbonylbestimmung berichten B. Buděšínský und J. Körbl[1]. Bei der Oxydation von überschüssigem Hydroxylamin im Gemisch mit Oxim zeigt die potentiometrische Titration im alkalischen Medium mit $K_3[Fe(CN)_6]$ die besten Resultate. Mit Jod ist die Titration nur im stark alkalischen Gebiet befriedigend. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,4—0,5 mmVal Analysenprobe in 10 ml 0,1 m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, versetzt mit 0,5 ml (bzw. bei den nur langsam mit Hydroxylamin reagierenden Oxoverbindungen 5 ml) 10 m Kalilauge, rührt durch und läßt je nach der Geschwindigkeit der Oximbildung eine Zeitlang (bis zu 1 Std) bei Zimmertemperatur stehen. Danach setzt man noch so viel 10 m Kalilauge zu, bis deren Gesamtmenge 10 ml beträgt, verdünnt mit 10 ml Wasser und titriert potentiometrisch mit 0,1 m $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung. Das Potential stellt sich in 10—20 sec ein, der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt beträgt mindestens 20 mV für 0,03 ml Maßlösung. (1 ml 0,1 m $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 1,4006 mg Carbonyl; 1 Mol NH_2OH verbraucht 2 Mole $K_3[Fe(CN)_6]$.) Bei der jodometrischen Modifikation werden insgesamt 20 ml 10 m Kaliumhydroxydlösung zugegeben und mit 0,1 n Jodlösung potentiometrisch titriert. (Hier verbraucht 1 Mol NH_2OH 3 Gramm-Atome Jod; 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 0,9337 mg Carbonyl.) Störungen durch Aldolbildung und Cannizzarosche Reaktionen sind vernachlässigbar klein, dagegen ist die Methode auf Oxoverbindungen mit leicht oxydierbaren funktionellen Gruppen sowie auf β-Diketone nicht anwendbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 922—931. Forschungsinst. Pharmaz. Biochem., Prag (ČSR). H. Haug

Zur schnellen papierchromatographischen Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der gesättigten aliphatischen Aldehyde C_1—C_9 empfehlen V. R. Bhalerao und F. A. Kummerow[1] folgende Bedingungen: Whatman-Papier Nr. 1, imprägniert mit Äthylenglykol-Methanol (1:4) als stationäre Phase und mit n-Heptan gesätt. Methanol als Fließmittel. Dreistündiges absteigendes Chromatographieren ist zur vollständigen Trennung ausreichend. Eine Auftrennung der Dinitrophenylhydrazone von Ketonen ist auf gleiche Weise möglich.

[1] J. Amer. Oil Chemists Soc. **36**, 461—463 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA).
H. Garschagen

Zur schnellen Mikrobestimmung von Hexamethylentetramin und Hexamethylentetraminmandelat empfehlen B. W. Griffiths und J. E. Logan[1] folgende *Arbeitsweise*. Die Probelösungen sollen 0,01 n an Schwefelsäure sein und 10—100 μg Hexamethylentetramin bzw. 20—200 μg Mandelat je Milliliter enthalten. 3 ml dieser Lösung werden in ein graduiertes Kochröhrchen übergeführt und auf einem Mikro-Kjeldahl-Gestell auf etwa 0,5 ml abgedampft. Man versetzt mit 5 ml Wasser, engt erneut auf 0,5 ml ein und wiederholt diesen Vorgang noch 2mal. Die erkaltete Lösung wird auf etwa 20 ml mit Wasser verdünnt, mit 1 ml Neßlers Reagens (Paragon C & C, Co., Inc., New York 58) versetzt und zu 25 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Nach 10 min wird in einem Beckman-Spektralphotometer bei 465 nm gegen einen Reagentienblindwert photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Standardammoniumsulfatlösung (25 μg N/ml), von der 3 ml in einem 25 ml-Meßkolben in analoger Weise angefärbt werden. — Der durchschnittliche Fehler beträgt 1,09 und 0,73% für Hexamethylentetramin bzw. Hexamethylentetraminmandelat.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1882—1884 (1959). Biologics Control Labs. Ottawa (Canada). H. Garschagen

Massenspektrometrische Bestimmung der Hydroformylierungs-Produkte von Sorbinsäureäthylester. R. E. Kourey, B. L. Tuffly und V. A. Yarborough[1] analysieren mit einem CEC-Modell 21-103-Massenspektrometer (Einlaßteil 150° C) die Hydroformylierungsprodukte vom Äthylester der Sorbinsäure mit einem mittleren Fehler von ± 5 bis ± 8%. Wegen der leichten Oxydierbarkeit an Luft, der thermischen Instabilität und der Ähnlichkeit der Massenspektren der verschiedenen Formylester (*2-, 3-, 4-, 5- und 6-Formyl-capronsäureäthylester*) wurden diese in die Diester der 2basischen Säuren durch Oxydation der Formylgruppe[2] und anschließende Veresterung übergeführt. Auf solche Weise erhaltene *Diäthylester*, und zwar *Pimelinsäure-, Bernsteinsäure-n-Propyl-, Adipinsäure-α-methyl-* und *Glutarsäure-α-äthyl-di-äthylester* mit dem Molekulargewicht 216, dienen als Eichsubstanzen, deren Massenspektren tabellarisch in dem Massenbereich 12—188 aufgeführt sind. Das Verhalten dieser 4 isomeren Diäthylester bei Elektronenstoß wird diskutiert und an Hand der charakteristischen Peaks in 2 Analysenbeispielen die Analysengenauigkeit mit einer maximalen Abweichung von 8,3% errechnet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1760—1763 (1959). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA). — [2] Montagna, A. E., u. L. V. McQuillen: Brit. Patent **782, 430** (Sept. 4, 1957). F. Aulinger

Schwefelkohlenstoff läßt sich nach Untersuchungen von V. Šedivec und J. Flek[1] als *Diäthyldithiocarbaminat* durch Titration mit *Quecksilber(II)-chloridlösung* bestimmen. Die neue Methode wird durch Gegenwart von Wasser bei der Umsetzung des CS_2 mit Diäthylamin nicht gestört. Eine weitere Verbesserung gegenüber dem üblichen Xanthatverfahren liegt in der Beständigkeit des Diäthyldithiocarbamations gegenüber störenden Zersetzungsreaktionen. — *Ausführung.* In einem 100 ml-Titrationskolben werden 5 ml Diäthylaminlösung [6 ml 33%ige wäßrige Lösung mit Pyridin auf 100 ml auffüllen] mit Pyridin auf 25 ml verdünnt, mit 5—25 ml der 0,5—15 mg CS_2 enthaltenden Probelösung und 1 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) versetzt und anschließend mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung titriert, bis Entfärbung auftritt. 1 ml 0,01 n $HgCl_2$-Lösung = 0,761 mg CS_2. — *Indicatorlösung.* 0,1 m Kupfer(II)-sulfatlösung wird mit einem kleinen Überschuß an 0,1 m Dinatrium-ÄDTA-Lösung versetzt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3643—3648 (1959). Inst. Arbeitshyg. Berufskr., Prag (ČSR). Klaus Brodersen

Äthylenglykole. L. Ginsburg[1] beschreibt die *gaschromatographische Bestimmung von Mono-, Di- und Triäthylenglykol in Mischungen der 3 Substanzen.* Die Eichwerte für die quantitative Bestimmung in Mischungen, die mehr als 90% entweder des Mono- oder Diäthylenglykols enthält, werden mitgeteilt. Für Diäthylenglykolgehalte bis etwa 8% und Mono- bzw. Triäthylenglykolkonzentrationen bis zu 2% ändern sich die Spitzenhöhen linear mit der Konzentration. Bis zu einem Gehalt von 2% können Mono- und Triäthylenglykol in Diäthylenglykol bestimmt werden. Bis zu 8% kann Diäthylenglykol in Monoäthylenglykol quantitativ ermittelt werden. Die Genauigkeit wird mit $\pm 0{,}1$% (absolut) angegeben. Die so gewonnenen Ergebnisse werden mit denen anderer Methoden verglichen. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wird ein Fraktometer (Perkin-Elmer & Co.) mit einer 2 m Q-Säule (gefüllt mit Apiezon L) verwendet. Die Arbeitstemperatur betrug $200 \pm 2°$ C. Die Trägergasgeschwindigkeit (Helium) 210 ml/min (bezogen auf 21° C).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1822—1824 (1959). General Aniline & Film Corp., Linden, N. J. (USA). D. Jentzsch

Eine verbesserte Methode zur papierchromatographischen Trennung von DNP-Aminoalkoholen geben W. Grassmann und A. Riedel[1] an. Es handelt sich um ein neues Laufmittelsystem aus Thymol und 1 n Natronlauge. Das Verhalten der DNP-Aminoalkohole entspricht hier einer Chromatographie mit umgekehrten Phasen: DNP-Aminoalkohole mit langen lipophilen Resten wandern wenig oder gar nicht, kurzkettige entsprechend zunehmendem polaren Charakter mit steigender Geschwindigkeit. Unter Verwendung eines früher angegebenen Systems [Dekalin-10%ige Essigsäure-Isoamylalkohol (15:10:4)] ist auch 2dimensionales Verfahren möglich. In einer Tabelle sind die R_f-Werte von 16 Verbindungen in den beiden Lösungsmittelsystemen zusammengestellt. — *Ausführung.* Man benutzt Schl. & Sch.-Papier 2043 b M, das gut mit Äther gewaschen wurde, und chromatographiert mit dem Thymol-Laufmittel (siehe unten) nach der horizontalen Methode[2] in 20×30 cm-Wannen, wobei die Trennung nach 5—6 Std beendet ist, und trocknet an der Luft. Um die mitunter blaßgelben Flecke besser sichtbar zu machen, besprüht man zuerst mit einem Gemisch aus 25,0 ml Dioxan, 25,0 ml Tetrahydrofuran, 2,5 ml Acetophenon und 0,5 g Benzophenon und gleich anschließend mit 10%iger Natronlauge. Man trocknet 3 min bei 100—105° C und dann an der Luft. — *Thymol-Laufmittel.* Man stellt eine 12,5%ige (G/V) Lösung von Thymol in 1 n Natronlauge her, indem man über kleiner Flamme unter gelegentlichem Schütteln auf etwa 50° C erwärmt, wobei das Thymol schmilzt und in Lösung geht. Nach dem Abkühlen unter Leitungswasser ist die Lösung homogen und farblos, falls nicht zu hoch erhitzt worden ist.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **312**, 206—209 (1958). Max-Planck-Inst. Eiweiß- u. Lederforsch., München. — [2] Strobel, R.: Dissertation, Univ. München 1957. E. Müller, Würzburg

Thioglykolsäure läßt sich mit 0,1 n Kupfer(II)-sulfatlösung auf 0,3% genau in wäßrigen Lösungen bestimmen, berichten Suseela B. Sant und B. R. Sant[1]. Man titriert dazu ein abgemessenes Volumen der 0,1 m Kupfersulfatlösung mit der Probelösung, bis die tiefviolette Lösung rein gelb gefärbt ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1879—1880 (1959). Mount Holyoke College, South Hadley, Mass. und Univ. Baton Rouge, La. (USA). Klaus Brodersen

Die colorimetrische Bestimmung von Dicarbonsäuren und ihrer Derivate ist nach V. Fishman-Goldenberg und P. E. Spoerri[1] durch Überführung in Hydroxamsäuren möglich. Diese entstehen beim Umsatz mit einer alkalischen Lösung

von Hydroxylamin und geben mit Eisen(III)-chlorid eine Rotfärbung. *Ester* und *Amide von Dicarbonsäuren*, deren Carboxylgruppen nur durch 1 oder 2 C-Atome getrennt sind, reagieren zwar schnell, geben jedoch nur 50% der Farbausbeute von *Monocarbonsäurederivaten* (z. B. *Phthalsäurediamid*, *Malonsäurediamid*, *Bernsteinsäurediamid* und *Maleinsäurediamid*). *Acetamid* und *Bernsteinsäuremonoamid* erfordern etwa 6,5 Std Reaktionszeit. Auch die optische Absorption der einzelnen Hydroxamsäurekomplexe variiert etwas. Die Dicarbonsäureester reagieren in 2—13 min. *Cyclische Imide* reagieren schnell, geben jedoch nur 1 Äquivalent Hydroxamsäure. Die *Arbeitsweise* wurde bereits von V. Goldenberg und P. E. Spoerri[2] beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1735—1737 (1959). Hillside Hospital, Glen Oaks, N. Y. und Polytechn. Inst. Brooklyn, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1327 (1958); vgl. diese Z. **167**, 360 (1959). G. Kainz

Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Citronensäure und Salicylsäure bestimmen M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata[1] oxydimetrisch mit 0,033 n Mangan(III)-pyrophosphatlösung. Dabei wird die Probe mit einem Überschuß an Oxydationsmittel 15 min auf dem Wasserbad erhitzt und das überschüssige Mangan(III) zurücktitriert. Die experimentell gefundenen Oxydationsäquivalente der Säuren (in obiger Reihenfolge) sind 2,0, 4,34, 6,64, 8,60 und 11,60. Bestimmungen unter Zugrundelegung dieser Werte ergeben gute Ergebnisse. Essigsäure und Ameisensäure werden bei dieser Arbeitsweise nicht oxydiert.

[1] Jap. Analyst **8**, 380—382 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). E. Bankmann

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Aldosen mittels Hypojodit geben G. L. Miller und A. L. Burton[1] an. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 2 ml der zu untersuchenden Lösung, die nicht mehr als 2 mg Glucose oder äquimolare Mengen anderer Zucker enthalten soll, bzw. zu 2 ml einer Glucosestandardlösung (100 mg/100 ml), bzw. zu 2 ml Wasser als Blindlösung gibt man jeweils in einem anderen Reagensglas 1 ml einer 0,75 m Na_2CO_3-Lösung sowie 2 ml 0,02 n Kaliumtrijodidlösung (2,6 g Jod + 100 g KJ zu 1 l). Man mischt gut durch und läßt eine bestimmte Zeit stehen, die von der Natur des Zuckers abhängt. Man säuert dann die Lösungen mit 5 ml 1,2 n Phosphorsäure an, wobei man mit einem Glasstab vorsichtig durchmischt und CO_2 austreibt. Die Extinktionen werden in einem Spektralphotometer bei 480 nm und einer Spaltbreite von 0,2 mm gemessen. Bei *Glucose* ist die Reaktion nach 15 min abgeschlossen, bei *Mannose* sind 60 min erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1790—1793 (1959). Quartermaster Res. Engng. Center, Natick, Mass. (USA). L. Acker

Die jodometrische Bestimmung der Glucose gründen L. Maros und E. Schulek[1] darauf, daß bei der Oxydation von Glucose mit Perjodat in saurer Lösung je Mol Glucose 1 Mol Aldehyd gebildet wird. Die Reaktion verläuft binnen 30 bis 60 min quantitativ und auch nach längerer Einwirkung der Perjodsäure entsteht nicht mehr Aldehyd. Der Aldehyd wird nach dem Hydrogensulfit-Cyanidverfahren erfaßt. Die Methode ist auf — 0,3% genau. — *Ausführung.* 10 ml eines 80—100 mg Glucose enthaltenden Lösungsanteiles werden in einem 100 ml-Jodzahlkolben mit 8—9 ml Perjodsäure (45 g $Na_3H_2JO_6$ in 5%iger Schwefelsäure zu einem Volumen von 500 ml gelöst) versetzt; nach 1 Std wird 1,5 m Natriumsulfitlösung so lange zugegeben, bis die vom ausgeschiedenen Jod braun gefärbte Lösung eben farblos geworden ist, dann wird noch ein Überschuß von 0,5—0,7 ml der Sulfitlösung zugegeben. Die Lösung wird in Gegenwart von Methylrot bis zur Gelbfärbung mit 20%iger

Natronlauge versetzt, mit 10%iger Essigsäure eben wieder rot gefärbt und mit 1 ml Essigsäure angesäuert. Auf die Lösung werden 5 ml Pentan geschichtet und nach 30 min wird die Hauptmenge des Sulfitüberschusses in Gegenwart von Stärke mit 5%iger Jodlösung oxydiert, der Sulfitrest wird entfernt, indem man 0,1 n Jodlösung bis zur eben beginnenden Blaufärbung zufügt. Um das Aldehydsulfit zu spalten bzw. die schweflige Säure als Natriumsulfit freizusetzen, werden zu der Lösung 3 ml 20%ige Natronlauge und 0,2—0,3 g Kaliumcyanid gegeben. Nach 3—4 min wird die Lösung mit 20%iger Salzsäure schwach angesäuert und mit 0,1 n Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 9,008 mg Glucose.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **21**, 91—96 (1959). Univ. Budapest (Ungarn).

J. Plank

Bei der Bestimmung reduzierender Zucker mit alkalischer Kupferlösung nach M. Somogyi[1] stört die Anwesenheit von Citraten, wie L. G. Paleg[2] in Versuchen nachweist. Die reduzierenden Zucker werden mit einer Lösung folgender Zusammensetzung gefällt: (Verf. gibt die Vorschrift erneut an, weil in der Originalarbeit ein Druckfehler vorhanden ist) 24 g wasserfreie Soda, 12 g Natrium-Kaliumtartrat, 16 g Natriumhydrogencarbonat, 4 g Kupfersulfat ($5\,H_2O$) und 180 g wasserfreies Natriumsulfat werden in 1 l Wasser gelöst. Zur Bestimmung werden 1 ml des Reagenses mit 1 ml der Untersuchungslösung, die nicht mehr als 100 μg reduzierender Zucker enthalten soll, im Reagensglas gemischt, das mit Glasbirne verschlossen im kochenden Wasserbad genau 10 min erhitzt und dann abgekühlt wird. Dann gibt man 1 ml Nelsons Arsenmolybdat-Reagens[3] zu, mischt, verdünnt auf 10 ml und mißt bei 560 nm. Die Versuche beweisen, daß die gefundenen Werte für *Glucose*, *Fructose* und *Maltose* durch die Anwesenheit von Citraten oder Citronensäure abnehmen. Die Abnahme entspricht aber nicht dem Gehalt an Citronensäure. Es wird angenommen, daß die Citronensäure die Weinsäure in dem Kupferkomplex ersetzt und daß der neue Komplex eine weniger große Reduktionswirkung besitzt.

[1] J. biol. Chemistry **117**, 771 (1937); **160**, 61 (1945); **195**, 19 (1952); vgl. diese Z. **120**, 447 (1940); **138**, 294 (1953). — Shaffer, P., u. M. Somogyi: J. biol. Chemistry **100**, 695 (1933); vgl. diese Z. **109**, 228 (1937). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1902—1904 (1959). Univ. of Adelaide (Australien). — [3] Nelson, N.: J. biol. Chemistry **153**, 375 (1944).

B. Rossmann

Über die Möglichkeit der Unterscheidung von Zuckern und Zuckeralkoholen bei der Papierchromatographie berichten R. C. Bean und G. G. Porter[1]. Zum Nachweis der gebildeten Zuckerflecke benutzt man meist p-Anisidinhydrochlorid. Wird das Papier anschließend mit Perjodat behandelt, so lassen sich auch die Polyole erkennen. — *Arbeitsweise.* Das Chromatogramm wird durch Eintauchen in eine 1%ige Lösung von p-Anisidinhydrochlorid in Butanol oder in gesätt. Benzidinhydrochloridlösung in Äthanol zur Anfärbung behandelt. Anschließend erfolgt Erhitzung auf über 100° C bei Anwendung von Anisidin und auf 120° C bei Benzidinbehandlung. Nach 3—10 min ist die maximale Färbung erzielt. Dann werden die Zuckerflecke mit Bleistift umrandet oder photographiert. Darauf wird das Papier in eine frisch bereitete Lösung von 1 Vol. gesättigter, wäßriger Kaliummetaperjodatlösung und 4 Vol. Aceton eingetaucht. Nach Trocknung erscheinen die Polyole als weißer oder gelber Fleck auf purpurnem (Anisidin) bzw. blauem (Benzidin) Grund. Nur bei hohen Zuckerkonzentrationen im Verhältnis zu den Zuckeralkoholen erscheint nur eine weiße Kante um die Zuckerflecke. Mit beiden Reaktionen lassen sich noch 2,5 μg nachweisen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1929—1930 (1959). Univ. Riverside, Calif. (USA).

B. Rossmann

Über die Trennung und quantitative Bestimmung der Methylarabinoside berichtet D. F. Mowery jr.[1]. Während sich die Methylmannoside an einer Cellulosepulversäule gut für die quantitative Bestimmung auftrennen ließen, gelang dies unter den gleichen Bedingungen mit den vier Methylarabinosiden nur unvollständig. Dagegen war die Trennung an einer Säule aus Stärke gut durchführbar, wobei unter leichtem Druck und mit dem Lösungsmittelgemisch Butanol-Pyridin-Wasser (10:3:3) gearbeitet wurde. Zur quantitativen Bestimmung diente die Farbreaktion mit Anthron in 90%iger Schwefelsäure. Einzelheiten über die Arbeitsweise sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1911—1913 (1959). Inst. Technol., New Bedford, Mass. (USA). L. Acker

Über den Einfluß von Aminosäuren auf die Anthronreaktion von Uronsäuren berichten J. R. Helbert und K. D. Brown[1]. Verff. untersuchen das Verhalten der *Farbreaktion von L-Iduron-, L-Guluron-, D-Mannuron-, D-Glucuron-* und *D-Galakturonsäure mit Anthron* in Gegenwart von *Tryptophan, Cystein, Methionin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin, Hydroxyprolin, Histidin, Glutaminsäure, Lysin, Valin* oder *Arginin*. Von diesen Aminosäuren gibt nur Tryptophan allein eine Farbreaktion mit Anthron, die ihr Absorptionsmaximum auch im Bereich der Uronsäuren bei 550 nm aufweist. Obwohl Methionin allein keine Reaktion zeigt, intensiviert es die Farbreaktion der untersuchten Uronsäuren. Je nach Versuchsbedingungen kann Cystein, das allein auch nicht reagiert, die Intensität steigern oder schwächen. Die anderen untersuchten Aminosäuren sind ohne Wirkung, auch Glucosamin ist wirkungslos. Da die störenden Einflüsse bei 100° C größer als bei 70° C sind, andererseits die Extinktion der Uronsäuren bei 70° C größer als bei 100° C ist, kann man den durch Aminosäuren bzw. Eiweiß bedingten Fehler weitgehend ausschalten, wenn man die Reaktion bei 70° C ablaufen läßt und die Probe möglichst klein nimmt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1700—1702 (1959). VA Hosp., Downey, Ill. and Marquette Univ. School of Med., Milwaukee, Wis. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die N-Acetylierung und Bestimmung von Hexosaminen berichten G. A. Levy und A. McAllan[1]. Wenn man *Glucosamin* oder *Galaktosamin* vorher N-acetyliert, lassen sie sich mit der Methode von J. L. Reissig, J. L. Strominger und L. F. Leloir[2] für N-Acetylhexosamine bestimmen. Unter den Versuchsbedingungen ist die N-Acetylierung vollständig, wenn Boratpuffer von p_H 9,2 anwesend ist. — *Ausführung.* In einem Glasstöpselzentrifugenspitzglas versetzt man 0,6 ml Hexosaminlösung mit 0,1 ml frisch bereiteter 1,5 Vol-%iger Lösung von Essigsäureanhydrid in Aceton und 0,5 ml 0,7 m Kaliumtetraboratlösung nach[2]. Nach Bedecken mit einer Glaskugel erhitzt man genau 3 min im siedenden Wasserbad und setzt nach Abkühlen 6 ml p-Dimethylaminobenzaldehydreagens nach[2] hinzu. Man schließt mit dem Glasstopfen, mischt, beläßt 20 min bei 37° C und mißt mit Ilford-Gelbgrünfilter Nr. 605 (Schwerpunkt bei 545 nm). Verff. geben die präparative Darstellung von N-Acetylglucosamin an.

[1] Biochemic. J. **73**, 127—132 (1959). Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeenshire (Schottland). — [2] J. biol. Chemistry **217**, 959 (1955); vgl. diese Z. **154**, 300 (1957). E. Müller, Würzburg

Eine Oxydationsmethode mit Perjodat zur Bestimmung der Glykogen-Endgruppen wurde von F. W. Fales[1] ausgearbeitet. Die Oxydation erfolgt mit Natriummetaperjodat bei 3° C während 48 Std. Als Standard wird Methyl-α-D-glucosid mitoxydiert. Die bei der Oxydation der Glykogen-Endgruppen entstehende Ameisensäure wird acidimetrisch bestimmt. Der Gesamtgehalt an Glykogen (in

Glucoseeinheiten) wird nach der Anthron-Methode[2] ermittelt. Bei 6 Parallelbestimmungen kann noch eine Differenz von 0,5 Glucoseeinheiten unterschieden werden. — *Arbeitsweise.* 50 mg Glykogen werden in ein Zentrifugierröhrchen gegeben und mit Wasser zu einer homogenen Paste verrührt. Unter Rühren fügt man 5 ml heißes Wasser hinzu und entfernt die ungelösten Partikel durch Zentrifugieren bei 1000 U/min. Ein aliquoter Teil von 1,00 ml wird in einem 10 ml-Gefäß auf 2—4° C abgekühlt, mit 1,0 ml 0,2 m Perjodatlösung versetzt und 48 Std bei 2—4° C stehen gelassen. In gleicher Weise behandelt man auch 1,00 ml einer 0,1%igen Lösung von Methyl-α-D-glucosid. Am Ende der 48 Std-Periode gibt man zu beiden Lösungen 0,1 ml Äthylenglykol, mischt durch und läßt 1 Std bei 20° C im Dunkeln stehen. Dann titriert man mit 0,01 n Bariumhydroxydlösung bis zum pH-Wert einer Blindwertlösung. Zur Herstellung der Blindwertlösung versetzt man 1,0 ml 0,2 m Natriummetaperjodatlösung mit 0,1 ml Äthylenglykol, läßt 1 Std bei 20° C stehen und gibt dann 1 ml Glykogenlösung bzw. 1 ml Methylglucosidlösung hinzu. — *Bestimmung der Glucoseeinheiten.* 1,00 ml Glykogenlösung bzw. 10,00 ml Methylglucosidlösung werden auf je 100,0 ml verdünnt. Ein aliquoter Teil von 1,00 ml wird in der Küvette des Spektralphotometers mit 10 ml Anthron-Reagens[2] versetzt und 10 min in kochendem Wasser erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Absorption bei 620 nm gemessen. Die Anzahl der Glucoseeinheiten des Glykogens berechnet man nach der Formel: $V_S/V_T \cdot A_T/A_S \cdot 10$. Hierbei bedeuten V_S und V_T die Volumina an Barytlösung, die bei der Titration des Methylglykosid-Standards bzw. der Glykogen-Testlösung verbraucht werden; A_S und A_T sind die optische Extinktionen mit Anthron-Reagens.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1898—1900 (1959). Emory Univ., Atlanta, Ga. (USA). — [2] Fales, F. W.: J. biol. Chemistry **193**, 113 (1951). G. Kainz

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Ta-Chuang Lo Chang und C. Karr jr.[1] beschreiben *gaschromatographische Untersuchungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von 80—218° C aus einem Tief-Temperatur-Teer.* Es konnten 52 Komponenten festgestellt werden, dabei wurden 27 zum ersten Mal im Teer gefunden. 43 Komponenten wurden quantitativ bestimmt. Zur Identifizierung wurde die Infrarotspektroskopie herangezogen. Die Vorbereitung der Proben und das Auffangen von Fraktionen wird genau beschrieben. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wurde ein Fraktometer 154 C (Perkin-Elmer) in Verbindung mit einem Recorder (0—11 mV) verwendet. Die Kupfersäule war etwa 4,50 m lang (0,6 cm äußerer Durchmesser) und wurde mit etwa 50 g Firebrick, mit 25% Apiezon L belegt, gefüllt (30—60 mesh). Die Arbeitstemperatur betrug 150° C. Das als Trägergas verwendete Helium strömte mit 95 ml/min.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 474—490 (1959). U.S. Dept. Interior, Morgantown, W.Va. (USA). D. Jentzsch

Tetracyanoäthylen als Sprühreagens für die Identifizierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Papierchromatogrammen empfehlen P. V. Peurifoy, S. C. Slaymaker und M. Nager[1]. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-6} g. Man besprüht das Chromatogramm mit einer gesätt. Lösung von Tetracyanoäthylen in Benzol und erhält kräftige Färbungen, die zum größten Teil beim Erhitzen verschwinden: *Acenaphthen* grün, *Anthracen* blaugrün, *1,2-Benzanthracen* blau, *2,3-Benzfluoren* hellblau, *3,4-Benzpyren* dunkelbraun, *Chrysen* hellblau, *1,2-Dimethylnaphthalin* blaugrün, *2,3-Dimethylnaphthalin* blau, *2,6-Dimethylnaphthalin* blau, *Hexamethylbenzol* purpurrot, *2-Methylanthracen* grün, *1-Methylnaphthalin* blau, *2-Methylnaphthalin* blau, *1-Methylphenanthren* purpur, *Phenanthren* dunkelrot,

Pyren rotbraun. Bei Anthracen, 2,3-Benzfluoren, Chrysen und 2-Methylanthracen verblassen die Farben sehr schnell.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1740 (1959). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA).
MARGOT ZIMMERMANN

Die Trennung der m- und p-Isomeren der Xylole, Kresole und Toluidine durch Adsorptionschromatographie beschreiben M. A. HUGHES, D. WHITE und A. L. ROBERTS[1]. Verff. benutzen Montmorillonit (F. W. Berk und Co. Ltd., London, Handelsname B 34), in dem die anorganischen Ionen gegen Dimethyldioctadecylammoniumionen ersetzt sind. Die Trennung bei den Xylolen gelingt innerhalb von 25 min auf einer Säule von 90 cm Länge und 0,6 cm innerem Durchmesser. Die Füllung besteht aus 10 g Celite (60—80 mesh) und 1,5 g B 34.

[1] Nature (London) **184**, 1796—1797 (1959). Univ. Leeds (England).
D. JENTZSCH

Die Bestimmung der isomeren Verteilung von o- und p-Toluolsulfonamiden beruht nach F. N. STEWART, J. E. CALDWELL und A. F. UELNER[1] auf der Absorptionsgröße bei gleichen Wellenlängen. — *Arbeitsweise.* Ungefähr 0,2 g einer Mischung von o- und p-Toluolsulfonamiden werden in einem 250 ml-Scheidetrichter in 20 ml 2,5 n Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 55 ml Wasser wird 2mal mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Überführung der wäßrigen Schicht in ein 250 ml-Becherglas wird 10 min gekocht, bis alle Chloroformreste ausgetrieben sind. Nach Abkühlung wird auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 30 ml 0,5 n Salzsäure versetzt und wieder mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden in 1 cm-Quarzzellen die Absorptionen bei 276 und 256 nm gemessen. Nach der im Original abgeleiteten Formel ist dann der Gehalt an p-Toluolsulfonamid $= 1{,}099 - 0{,}451 \cdot (A_{276}/A_{256})$. Der Gehalt an gesamten Toluolsulfonamiden errechnet sich nach der Formel Milligramm Gesamt-Toluolsulfonamid $= 1000\, A_{256}/2{,}64$. Der Gehalt an der Ortho-Verbindung wird aus der Differenz bestimmt. Die Meta-Verbindung verursacht einen positiven Fehler bei der Para-Bestimmung von $< 0{,}002$ und einen negativen des Gesamtgehaltes von $< 0{,}1$ für je 1% der Metaisomeren.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1806—1808 (1959). John F. Queeny Plant, Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo. (USA). B. ROSSMANN

Nachweis und Bestimmung von Phenothiazinen durch Papierchromatographie. Die zu untersuchenden Phenothiazine werden nach G. NADEAU und G. SOBOLEWSKI[1] aus alkalischen Lösungen zu 86% mittels eines gleichen Volumens von Isobutylalkohol extrahiert. Bei *Urin* genügt die Alkalisierung mit einigen Tropfen 10%iger Sodalösung. Für die Papierchromatographie werden von jeder Probe 2 Punkte nebeneinander auf der Startlinie aufgetragen. Getrennt wird aufsteigend mit der wäßrigen Phase einer Mischung gleicher Volumina 5%iger wäßriger Ammoniumsulfatlösung und Isobutanol, die kräftig geschüttelt wird. Die alkoholische Phase dient zur Äquilibrierung. Nach der Trennung schneidet man zwischen den Punkten der Länge nach durch und besprüht einen Streifen mit Kaliumjodoplatinatlösung nach R. MUNIER[2]. Von dem anderen Streifen werden die den gefärbten Stellen korrespondierenden Stücke in kleine Teile zerschnitten und 5 min mit einem Gemisch aus 5 ml Citrat-Phosphatpufferlösung von p_H 4,0 und 5 ml Wasser ausgezogen. Dann gibt man 0,2 ml einer 2%igen wäßrigen Gummighatti-Lösung und 0,1 ml Kaliumjodoplatinatlösung zu. Die erhaltene Färbung wird bei 610 nm gegen die Reagentienmischung gemessen. Zum Vergleich werden

Phenothiazinlösungen hergestellt, die 100 μg/ml enthalten und weiter wie oben behandelt werden. Für 5 Präparate werden die R_f-Werte angegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 544—546 (1959). Hosp. Saint-Michel Archange, Québec (Canada). — [2] Bull. Soc. chim. France **1952**, 852. B. Rossmann

Zum Nachweis von Arylsulfonsäuren auf Chromatogrammen empfiehlt J. Borecky[1] *Pinakryptolgelb*. Arylsulfonsäuren geben damit gelb bis gelbbraun fluorescierende Flecke, die bei längerem Bestrahlen dunkler werden, auf hellgrünem Hintergrund. Die Erfassungsgrenze liegt zwischen 0,5 und 20 μg. — *Arbeitsweise.* Die Arylsulfonsäuren werden mit n-Propanol-Ammoniak (2:1) auf Whatman-Papier Nr. 3 absteigend aufgetrennt. Nach 4 Std wird das Chromatogramm bei 100° C getrocknet, mit einer 0,05%igen wäßrigen Lösung von Pinakryptolgelb besprüht und sofort mit UV-Licht bestrahlt. Sehr geringe Mengen an Sulfonsäure scheinen oft erst nach 60 min als dunkle Flecken auf.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 612—614 (1959). Forschungsinst. f. Org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). G. Kainz

Titration phenolischer Hydroxylgruppen in nichtwäßriger Lösung. E. J. Greenhow und J. W. Smith[1] haben eine große Zahl von Phenolen (die in Steinkohlenteer vorkommen) in bezug auf ihre Titrierbarkeit nach dem Verfahren von M. Katz und R. A. Glenn[2] geprüft. Sie lösen 0,1 g Probe in 20 ml Pyridin und titrieren mit einer 0,2 n Natriumaminoäthylatlösung in Äthylendiamin in Stickstoffatmosphäre. Die Endpunktsbestimmung geschieht potentiometrisch mit Antimon als Indicator- und Platin als Vergleichselektrode. Die Maßlösung wird in 0,1 ml-Portionen jeweils nach konstanter Potentialeinstellung (2—15 min) zugefügt. Eine Titration dauert etwa 2 Std. — Die Titration schwach saurer Phenole wird durch das Ausfallen ihrer Natriumsalze gestört. Durch Zusatz von 2,6-Xylenol läßt sich diese Störung beseitigen. Man erhält dann im allgemeinen auch bei mehrwertigen Phenolen und deren Mischungen nur einen (meist scharfen) Endpunkt, der dem Gesamtgehalt an sauren Hydroxylgruppen entspricht. Dies gilt unter anderem für Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxynaphthaline, Hydroxychinone von Naphthalin und Anthracen, Saligenin, 2-Naphthylacetat, Pyrogallol. Gewisse Chinone (Anthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, Phenanthrenchinon, 2,6-Xylochinon) zeigen ein besonderes Verhalten. Das Titrationsverfahren kann mit Vorteil zur Routineanalyse der normalen alkalischen Teerfraktion benutzt werden. Wenn Phenolester, Lactone von Phenolen und gewisse Chinone abwesend sind, entspricht das Titrationsergebnis dem Gehalt an ein- und mehrwertigen Phenolen im Steinkohlenteer.

[1] Analyst **84**, 457 (1959). Commonwealth Scientif. a. Ind. Res. Org., Chatswood, N.S.W. (Australien). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1157 (1952); vgl. diese Z. **143**, 199 (1954). Klaus Brodersen

Bei der Papierchromatographie der Phenole und ihrer Derivate mit wäßrigen Elektrolytlösungen sind ähnlich wie bei Aminen usw. verschiedene Gesetzmäßigkeiten festzustellen, über die A. Resplandy[1] auf Grund der Untersuchung von 18 Verbindungen berichtet. Der Einfluß der Elektrolytkonzentration äußert sich bei Essigsäure als Lösungsmittel darin, daß die R_f-Werte mit steigender Säurekonzentration linear zunehmen. Dient eine Neutralsalzlösung [$(NH_4)_2SO_4$] als Lösungsmittel, so sinken die R_f-Werte umgekehrt linear ab, wenn die Salzkonzentration steigt. Unabhängig von der Art des Lösungsmittels nehmen die R_f-Werte ab, wenn die Zahl der phenolischen Hydroxylgruppen im Molekül steigt oder wenn das Molekulargewicht der Verbindung zunimmt. Der Einbau einer Carboxylgruppe in

das Molekül bewirkt bei Anwendung von Elektrolytlösungen als Lösungsmittel eine Erniedrigung, mit Wasser als Lösungsmittel umgekehrt eine starke Erhöhung des R_f-Wertes (z.B. bei Brenzcatechin-Protocatechinsäure). Man kann dies zur Analyse komplexer Extrakte verwerten, indem man in einer ersten Chromatographie mit Wasser als Lösungsmittel die Carboxylverbindungen bei hohen R_f-Werten sammelt und dann in einer Chromatographie in senkrechter Richtung, mit Ammoniumsulfat oder Essigsäure als Lösungsmittel, die Trennungen vervollständigt. Glykoside besitzen immer höhere R_f-Werte als die zugehörigen zuckerfreien Phenole (Aglykone). Mit steigender Zahl der Zuckermoleküle im Glykosid nehmen die R_f-Werte zu. — *Chromatographische Technik.* Die Chromatogramme wurden auf Whatman-Papier Nr. 1 aufsteigend bei einem Laufweg der Lösungsmittelfront von etwa 20 cm aufgenommen. Die Flecken wurden im UV-Licht oder durch Besprühen mit 2%iger Phosphormolybdatlösung und Bedampfen mit Ammoniak sichtbar gemacht. Ammoniumsulfat als Elektrolyt gibt die größten Unterschiede in den R_f-Werten, doch sind auch andere Salze und an Stelle von Essigsäure auch Salzsäure oder andere Säuren anwendbar.

[1] Ann. pharm. franç. **17**, 435—441 (1959). Nationales Naturhistor. Museum, Paris (Frankreich). A. KURTENACKER

Über die Papierchromatographie der Naphtholsulfosäuren berichten J. KOLŠEK und M. PERPAR[1]. Die 18 untersuchten Naphtholmono- und -disulfosäuren werden in der gleichen Art chromatographiert wie die früher geprüften Naphthylaminsulfosäuren[2]. Um die vorhandenen Beimengungen zu beseitigen, werden die Proben zunächst säulenchromatographisch an Aluminiumoxyd (Lösungsmittel: 50%iges Methanol, mit Ammoniak auf p_H 9,2—10 eingestellt) gereinigt. In einer Tabelle sind die R_f-Werte der technischen und der chromatographisch reinen Substanzen zusammengestellt. Die UV-Spektren der Naphtholsulfosäuren zeigen untereinander einen sehr ähnlichen Verlauf. Im Bereich 220—240 nm besitzen alle Säuren ein Absorptionsmaximum.

[1] Chemiker-Ztg. **83**, 712—714 (1959). Univ. Ljubljana (Jugoslawien). [2] KOLŠEK, J., M. PERPAR u. M. ZUPANIC: Chemiker-Ztg. **83**, 182 (1959); vgl. diese Z. **174**, 295 (1960). A. KURTENACKER

Eine Schnellbestimmung von p-Phenylendilithium neben anderen monometallorganischen Verbindungen beschreiben A. F. CLIFFORD und R. R. OLSEN[1]. Man oxydiert und hydrolysiert zu Hydrochinon und titriert dieses *potentiometrisch* (Platin- und Kalomel-Elektrode) mit 0,1 n Ammoniumcer(IV)-nitratlösung. — *Ausführung.* Man verdünnt die Probelösung mit Äther auf 50 ml, leitet durch die wasserfreie Lösung 3 min lang trockenen Sauerstoff, hydrolysiert durch Schütteln mit 50 ml 0,5 n Schwefelsäure und titriert wie oben angegeben potentiometrisch in der wäßrigen Phase bis zum Erreichen von 400 mV Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden während der Zugabe von 0,5 ml Maßlösung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1860—1861 (1959). Purdue Univ., Lafayette, Ind., (USA). KLAUS BRODERSEN

Die Methode zur Bestimmung der Reinheit von Terephthalsäure nach W. CZERWIŃSKI[1] beruht auf der Tatsache, daß die Terepththalsäure in siedendem Wasser weit weniger löslich ist als ihre Hauptverunreinigung, die Isophthalsäure. Die zu untersuchende Terephthalsäureprobe wird mehrmals mit siedendem Wasser extrahiert, die erhaltenen wäßrigen Extrakte werden mit 0,05 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Dieser Laugeverbrauch entspricht der Acidität der Verunreinigungen. Für die Löslichkeit der Terephthalsäure ist dabei eine Korrektur anzubringen. Sie kann für die Zwecke des Betriebsanalyse gleich 3,5 ml 0,05 n NaOH-Maßlösung gesetzt werden. Für genauere Analysen soll jedoch die Korrektur unter

den Bedingungen der Arbeitsvorschrift neu bestimmt werden. In einer anderen Probe des zu untersuchenden Materials wird nach Auflösung in Äthanol die Gesamtacidität ebenfalls mit 0,05 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Aus der Differenz der beiden Titrationen wird der Prozentgehalt an reiner Terephthalsäure berechnet. Die Methode gibt bei der Untersuchung von technischen Terephthalsäureproben im allgemeinen auf $\pm$ 0,5% übereinstimmende Resultate; die Reproduzierbarkeit ist bei den hochprozentigen Proben besser (kleinere Anzahl der durchzuführenden Extraktionen) als bei den niederprozentigen. Die Methode ist nicht für Gemische anwendbar, in denen auch Salze der Terephthalsäure vorhanden sind; Salze stärkerer organischer Säuren sowie auch die kleineren Mengen von Mineralsäuren stören die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* a) Bestimmung der Acidität der Verunreinigungen: 0,2—0,5 g der zu untersuchenden Probe der technischen Terephthalsäure wird auf die Fritte des Glasgefäßes (Abb. 1) gebracht, das Gefäß wird in einen 1 l-Becher eingetaucht, der mit gesätt. NaCl-Lösung als Heizflüssigkeit gefüllt ist. Durch das seitliche Rohr des Glasgefäßes wird reine Luft geleitet. Auf die obere Schlifföffnung wird ein Rückflußkühler aufgesetzt, der an seinem oberen Ende ein Fermentierröhrchen enthält. Nachdem die Luftzufuhr angestellt worden ist, gießt man durch den Rückflußkühler 50 ml dest. Wasser in das Extraktionsgefäß und reguliert den Luftstrom so, daß eine regelmäßige milde Durchmischung der Suspension an der Fritte erzielt wird. Nun beginnt man mit dem Erwärmen der Heizflüssigkeit, die innerhalb 1 Std zum Sieden gebracht werden soll. Man entfernt dann den Gasbrenner, unterbricht die Luftzufuhr und saugt die heiße Lösung aus dem Extraktionsgefäß durch das seitliche Rohr in eine Saugflasche ab. Zu dieser Flüssigkeit wird das Wasser aus dem Fermentationsröhrchen gegeben und nach Abkühlung werden die vereinten Lösungen mit 0,05 n NaOH-Maßlösung gegen Phenolphthalein titriert (die regelmäßig aus der Lösung ausgeschiedenen Kristalle müssen vor dem Titrationsende aufgelöst werden). — Die beschriebene Operation wird auf die gleiche Art so oft wiederholt, bis 2—3 aufeinander folgende Titrationen auf $\pm$ 0,025 ml übereinstimmende Ergebnisse liefern. Die Acidität der Verunreinigungen (A_V) in Grammäquivalenten je Gramm Probe ergibt sich aus dem Ausdruck $A_V = (a - bc)\, n/G_1 \cdot 1000$, worin bedeuten: a die Gesamtmenge der verbrauchten Maßlösung für alle Extrakte, b die Zahl der Extrakte, n die Normalität der benutzten NaOH-Maßlösung, G_1 die Einwaage der Probe in Gramm und c die Korrektur für die Löslichkeit der Terephthalsäure (siehe oben). — b) Bestimmung der Gesamtacidität. Man löst 0,05—0,1 g der zu untersuchenden Probe (G_2 Gramm) in 50—100 ml Äthanol (vorher gegen Phenolphthalein neutralisiert) gegebenenfalls unter Erwärmen und titriert nach dem Abkühlen, mit 0,05 n NaOH-Maßlösung gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung. Aus dem gefundenen Laugeverbrauch (a_1) berechnet man die Gesamtacidität (A_G) in Grammäquivalent/Gramm nach der Gleichung $A_G = a_1 \cdot n/1000 G_2$. Der Prozentgehalt an Terephthalsäure in der Probe ergibt sich schließlich aus Prozent-Terephthalsäure $= (A_G - A_V) \cdot M \cdot 100$, worin M das Äquivalentgewicht der Terephthalsäure bedeutet.

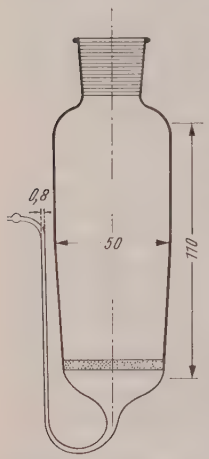


Abb. 1. Auflösungsgefäß zur Bestimmung der Reinheit von Terephthalsäure nach CZERWIŃSKI

[1] Chem. analit. (Warszawa) 4, 37—43 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. f. allg. Chem., Warszawa (Polen). M. HŘIVNÁČ

Die Reaktionsbedingungen zum qualitativen Nachweis von Phthalsäure mit Resorcin zum grün fluorescierenden Fluorescein haben H. Chomse und I. Arend[1] eingehend untersucht und folgendes, verbessertes *Verfahren*[2] vorgeschlagen: Die zu untersuchende, trockene Probe wird in einem Reagensglas (2×0,4 cm) mit 1 mg Resorcin und 0,01 ml konz. Schwefelsäure vermischt und 15 min bei 80° C erhitzt. Nach dem Erkalten werden 0,2 ml 10%ige Natronlauge zugesetzt und auf die typisch grüne Fluorescenz bei Anwesenheit von Phthalsäure nach Bestrahlung mit einer Nitraphotlampe (Phototyp PR 500 W) geachtet. Normale Analysenquarzlampen haben sich nicht bewährt, da auch bei Abwesenheit von Phthalsäure bläuliche Fluorescenz auftritt und die typische grüne Fluorescenz nicht mehr sicher zu identifizieren ist. 0,25 μg Phthalsäure sind noch nachweisbar.

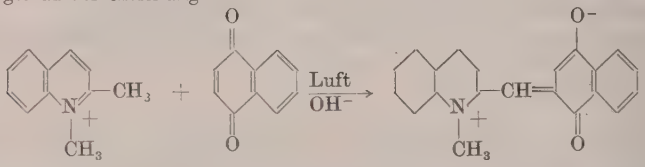
[1] Chem. Techn. **11**, 377—379 (1959). Inst. Veterinär-Chemie, Humboldt-Univ. Berlin. — [2] Vgl. auch Feigl, F.: Qualitative Analysis by Spot Tests II, 275. Elsevier Publ. Amsterdam 1954. E. Bayer

Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und p-Aminophenol teilt P. A. Caccia[1] mit. Das Prinzip der p-Aminosalicylsäurebestimmung beruht darauf, daß aromatische Verbindungen, die die NH_2- und OH-Gruppe in Metastellung aufweisen, mit Natriumnitropentacyanokobaltat(II) eine orange Verbindung liefern. p-Aminophenol läßt sich wie alle Paraisomere mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) bestimmen. Ein Gemisch von m-, o- und p-Aminophenol läßt sich so analysieren, daß man nach Diazotierung und Kupplung die Gesamtmenge, mit dem Kobaltreagens das m-Isomere, mit 8-Hydroxychinolin das p-Isomere und durch Differenz das o-Isomere bestimmt. — *Ausführung. Natrium-p-aminosalicylat.* Zur Anfertigung einer Eichkurve stellt man aus einer Standardlösung (siehe unten) Lösungen mit 5, 10, 25, 50, 75, 100 und 125 μg Natrium-p-aminosalicylat her und füllt mit Wasser auf 1 ml auf. Man gibt 1 ml frisch bereitetes Kobalt(II)-Reagens (siehe unten) und 1 ml 3 n Essigsäure hinzu (es kann auch eine Mineralsäure sein, der p_H-Wert beträgt ungefähr 5) und mischt. Nach 1stündigem Stehen fügt man 7 ml Wasser zu, mischt und mißt die Extinktion bei 440 nm gegen einen auf 0 eingestellten Blindansatz, der außer p-Aminosalicylat alles enthält. Die Farbe ist lange stabil, erst nach 24 Std verliert sie 10% ihrer Intensität. — *p-Aminophenol.* Für die Eichkurve stellt man um 1 μg steigende Lösungen von 1—10 μg p-Aminophenol aus einer Standardlösung (siehe unten) her, füllt mit Wasser auf 1 ml auf und setzt 1 ml 8-Hydroxychinolinreagenslösung (siehe unten) zu. Ein Blindansatz besteht aus 1 ml dieser Reagenslösung und 1 ml Wasser. Nach 5 min setzt man 2 ml 0,1 n Natronlauge zu, mischt und mißt innerhalb 20 min die Extinktion bei 620 nm gegen den auf 0 eingestellten Blindansatz. Nach 30 min blaßt die Farbe ab. — *Natrium-p-aminosalicylatstandardlösung.* Vom Dihydrat löst man soviel, wie 100 mg Natriumsalz entsprechen in Wasser und füllt auf 100 ml auf. Durch Verdünnen auf 1:10 erhält man eine Gebrauchslösung von 100 μg/ml. — *Kobaltreagens.* Eine Lösung von 120 g Natriumnitrit in 180 ml Wasser gießt man langsam in eine Lösung von 30 g Kobaltnitrathexahydrat in 50 ml Wasser + 15 ml Eisessig. Man setzt 18 g Natriumcyanid zu und erwärmt unter Rühren auf 60° C. Bei niedriger Temperatur engt man ein, bis sich Kristalle von Natriumnitropentacyanokobaltat(IV), $Na_2Co(CN)_5NO_2$, ausscheiden, die man in brauner Flasche aufhebt. Kurz vor Gebrauch stellt man daraus die Reagenslösung von Natriumnitropentacyanokobaltat(II), $Na_3Co(CN)_5NO_2$, her, indem man gleiche Teile einer 4%igen wäßrigen Lösung des Kobalt(IV)-salzes und 4 n Natronlauge mischt. — *p-Aminophenolstandardlösung.* 10 mg p-Aminophenol löst man in Wasser und füllt damit auf 100 ml auf. Durch Verdünnen von 1:10 erhält man eine Gebrauchslösung von 10 μg/ml. — *8-Hydroxychinolinreagens.* Man löst 100 mg 8-Hydroxychinolin in

1 ml Eisessig und verdünnt mit Wasser aus 10 ml. — Verf. stellt die Farbverbindung von p-Aminosalicylsäure mit dem Kobaltreagens kristallin dar und schlägt eine Formel vor.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1306—1308 (1959). Veterans Administ. Hospital, Sunmount, N.Y. (USA). E. Müller, Würzburg

Zum Nachweis von Chinonen mit äußerem Chinonringsystem sind nach E. Sawicki, Th. W. Stanley und Th. R. Hauser[1] die bei Reaktion mit Chinaldin- oder Lepidinsalzen in alkalischem Medium entstehenden Blau- oder Grünfärbungen geeignet. So bildet sich z. B. aus *N-Methylchinaldiniumjodid* und *1,4-Naphthochinon* gemäß der Gleichung



ein Farbstoff, welcher bei 660 nm (in alkoholischer Lösung bei 670 nm) sein Absorptionsmaximum besitzt. Die Absorptionsmaxima der entsprechenden Verbindungen anderer Chinone liegen bei Wellenlängen zwischen 650 und 715 nm. Chinone mit innerem Chinonringsystem (z. B. Anthrachinon) sind zu der Farbreaktion nicht befähigt. — *Arbeitsweise.* Zu einer abgemessenen Menge (5—50 ml) der 2-methoxyäthanolischen Probelösung gibt man 1 ml Chinolinreagens (2%ig in 2-Methoxyäthanol). Man schüttelt und verdünnt nach 8—9 min mit 2-Methoxyäthanol auf 50 ml. 10 min nach Zugabe des Reagenses versetzt man mit 2 ml 10%iger wäßriger Tetraäthylammoniumhydroxydlösung und füllt auf 100 ml mit 2-Methoxyätahnol auf. Innerhalb 10 min wird das Absorptionsspektrum im Bereich 500—800 mμ aufgenommen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 392—395 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). H. Garschagen

Die amperometrische Titration von Anthrachinonmono- und -disulfonsäuren, welche auf der Bildung unlöslicher Verbindungen mit Benzidin beruht, beschreiben M. Matrka und Z. Ságner[1]. Nach diesem Verfahren lassen sich sowohl die Anthrachinonsulfonsäuren selbst als auch deren Substitutionsderivate titrieren: 50 ml einer Lösung von 1—1,5 g Probe in 1 l Wasser werden mit 5 ml 2,5 n Salzsäure versetzt und nach 10 min langem Durchleiten von Stickstoff mit 0,025 m Benzidinlösung (4,606 g Benzidin + 50 ml 2,5 n Salzsäure im Liter) titriert. Als Kathode dient die Quecksilbertropfelektrode, als Anode die gesätt. Kalomelelektrode. Die angelegte Spannung beträgt je nach Art der Verbindung 0,4—0,9 V. Gegenwart von Natriumsulfat stört nicht. Die Fehlerbreite der Methode beträgt etwa 1%.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3249—3252 (1959) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).
H. Wunderlich

Über die Polarographie der Trithione (1,2-Dithiacyclopent-4-en-thione) berichten L. Stárka und L. Jirousek[1]. Sie untersuchen die Reduktion synthetischer Trithione in McIlvain- oder Acetatpufferlösung mit 20% Äthanol an der Quecksilbertropfelektrode. Die Ergebnisse sind mit Diagrammen und einer Tabelle belegt. 2 kathodische Stufen eignen sich gut für die polarographische Bestimmung der Trithione.

[1] Pharmazie **14**, 473—475 (1959). Forsch.-Inst. Endokrinologie, Prag (ČSR).
E. Müller, Würzburg

Die gaschromatographische Analyse von Jononen und Methyljononen beschreiben R. O. Crisler und Ch. L. Benford[1]. Die isomeren Jonone und Methyljonone werden an einer 1,8 m langen Säule mit 30% Apiezon L auf Kieselgur (Celite 545, 40—140 mesh) aufgetrennt. Das Kieselgur wird vor der Imprägnierung mit konz. Salzsäure und dest. Wasser gewaschen, mit methanolischer Kalilauge auf p_H 6,5—7 eingestellt, wieder mit dest. Wasser gewaschen und dann bei 105° C getrocknet. Bei einem Trägergasdurchfluß von 78 ml He/min werden Jonone bei 180° C, Methyljonone bei 210° C getrennt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Verhältnismethode[2] und liefert Genauigkeiten von ± 1,4% und Reproduzierbarkeiten von ± 0,6%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1516—1518 (1959). Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Vgl. z. B. Bayer, E.: Gaschromatographie, S. 49. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. E. Bayer

Über die quantitative anodische chronopotentiometrische Bestimmung von 2-Mercapto-benzthiazol (MB) und von 2,4-Toluoldiamin (TD) an einer Platindrahtanode (2 mm stark) berichten J. D. Voorhies und J. S. Parsons[1]. Die Platinelektrode, die am vorteilhaftesten aus einem geraden Draht besteht, wird zuvor in Chromsäurelösung gereinigt (1 min), gut abgespült und nach jedem Versuch von anhaftendem Belag befreit (Abwischen). 2 min nach dem Eintauchen wird erst mit der Elektrolyse begonnen. MB wird in etwa 10^{-2} m Lösung in von Sauerstoff befreiter Boratpufferlösung (30,9 g Borsäure und 20 g NaOH in 1 l) mit 623 bzw. 750 μA gegen eine Platinhilfselektrode elektrolysiert, das Potentiogramm gegen eine Ag, AgCl-Elektrode registriert. Aus 13 Bestimmungen resultiert ein mittlerer Fehler von ± 1%. Die Analyse von TD ist in Phosphatpufferlösung (0,5 m Phosphorsäure mit KOH bis zum p_H-Wert 7,5—7,7 neutralisiert) bei einem Gehalt von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} m und Elektrolyse mit 0,48—1,25 Milliamp. mit der gleichen Genauigkeit durchführbar. MB wird irreversibel oxydiert, die Oxydation liefert aber im Konzentrationsbereich von $0{,}8—1{,}1 \cdot 10^{-2}$ m und bei den verwendeten Stromdichten zuverlässige Chronopotentiogramme. Die einzelnen Beobachtungen hierzu werden eingehend diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 516—519 (1959). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). K. Cruse

Die bromatometrische Bestimmung einiger Hydrazinderivate untersuchten F. Janěik, O. Činková und J. Körbl[1]. Verff. fanden, daß die Ergebnisse der direkten bromatometrischen Titration mit potentiometrischer Endpunktsanzeige von Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Oxalsäuredihydrazid und Isonicotinsäuredihydrazid wesentlich vom Säuregrad der Lösung abhängen. Das gilt auch für die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung. Als optimal wird eine Säurekonzentration von 3—4 n Salzsäure angesehen. Die Titration ist aber schon in 1 n Lösungen möglich. Cyanessigsäurehydrazid läßt sich nur indirekt potentiometrisch titrieren. — *Arbeitsvorschrift.* Die Einwaagen von 4—60 mg *Hydrazinsulfat*, 4—62 mg *Isonicotinsäurehydrazid* und 2—31 mg *Oxalsäuredihydrazid* werden in 50 ml 3—4 n Salzsäure, die Einwaagen von 5—73 mg *Phenylhydrazinhydrochlorid* und 4—57 mg *Semicarbazidhydrochlorid* werden in 50 ml 1 n Salzsäure gelöst. Die Lösungen werden, außer die von Semicarbazid, mit 1 g Kaliumbromid versetzt und mit 0,1 n Kaliumbromatlösung potentiometrisch titriert. Von *Cyanessigsäurehydrazid* werden 4—60 mg in einem Schliffkolben in etwa 50 ml 1 n Salzsäure gelöst und mit 1 g Kaliumbromid versetzt. Tritt dann bei der Titration mit 0,1 n Kaliumbromatlösung unter kräftigem Schütteln die erste gelbe Färbung auf, so wird rasch noch $^1/_5$ des Verbrauches an Maßlösung und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Nachdem

der verschlossene Kolben 5 min im Dunkeln gestanden hat, wird das freigesetzte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bei Anwesenheit von Stärke titriert.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2695—2698 (1959). Forsch.-Inst. Pharmazie, Biochemie, Prag (ČSR). R. Ellmer

Papierchromatographie von Polyestern. I. Arendt und H.-J. Schenck[1] teilen eine Verbesserung zu der früher beschriebenen[2] Analyse von Polyestern mit Hilfe der Papierchromatographie mit. Als Lösungsmittel wird jetzt folgendes Gemisch verwendet: Benzol, Aceton, Ameisensäure und Wasser werden im Volumenverhältnis 100:50:20:60 10 min gut geschüttelt. Von den sich dann bildenden 2 Schichten wird die obere als Laufphase, die untere als Bodenphase angewendet. Die Brauchbarkeit der ersten kann durch die Trennung von Malein- und Bernsteinsäure geprüft werden. Die R_f-Werte von 9 Dicarbonsäuren werden mitgeteilt. — *Arbeitsweise.* Man verseift das Polyesterharz etwa 1 Std mit 1 n alkoholischer Kalilauge und filtriert nach Stehen über Nacht die Kaliumsalze der Dicarbonsäuren ab. Diese werden in Wasser gelöst und an Permutit RS in die freien Säuren umgesetzt. Man wäscht mit absol. Alkohol aus der Säule aus und stellt nach Abdunsten des Lösungsmittels eine 1%ige Lösung in absol. Alkohol her. Die im Filtrat enthaltenen Glykole neutralisiert man genau mit absol.-alkoholischer, 10%iger Salzsäure, entwässert mit wasserfreiem Kaliumcarbonat, filtriert und verdampft den Alkohol bei 30—40° C und 12 mm Hg. Die reinen Glykole bleiben zurück. 10 μg jeder Säure oder 30 μg eines Dicarbonsäuregemisches werden eindimensional und aufsteigend quer zur Faserrichtung des Papieres Nr. 602 hP (Schl. & Sch.) chromatographiert. Die Laufstrecke beträgt etwa 35 cm, die Laufzeit etwa 18 Std. Das entwickelte Chromatogramm wird bei 110° C getrocknet und zur Entfernung der Ameisensäure 15 min mit Wasserdampf in einer selbstgebauten Kammer behandelt. Danach kann mit Indicatorlösung besprüht werden, wobei leuchtend gelbe Flecken der Dicarbonsäuren auf blauem Grund entstehen. Als Sprühreagens dient eine 0,04%ige Lösung von Bromkresolpurpur in 50%igem Alkohol, die mit wäßriger Natronlauge auf p_H 10 eingestellt wird. Die Nachweisgrenze konnte so für alle Dicarbonsäuren auf 5 μg gesenkt werden. Als Belege werden Chromatogramme gezeigt, aus denen sich die Trennung von *Malein-*, *Bernstein-*, *Glutar-*, *Fumar-*, *Adipin-*, *Phthal-* und *Sebacinsäure* entnehmen läßt. — Für den papierchromatographischen Nachweis der Glykole wird auf die frühere Arbeit[2] verwiesen.

[1] Kunststoffe **49**, 321—322 (1959). Siemens-Schuckertwerke, Kabelwerk, Berlin-Siemensstadt. — [2] Kunststoffe **48**, 111 (1958). D. Jentzsch

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine Apparatur zur Feuchtigkeitsbestimmung z. B. in Kohlen durch azeotrope Destillation mit Xylol oder Toluol beschreibt A. Blanzat[1]. Die Glasapparatur besteht aus einem elektrisch beheizten Rundkolben, einer aufsteigenden, wärmeisolierten Kolonne, einem absteigenden Kühler und einem graduierten Meßröhrchen, alle Teile mit Normalschliffen verbunden. — *Ausführung.* 50—100 g Kohlengranulat von 2—3 mm Korngröße werden mit 200 ml Xylol im Kolben so erhitzt, daß die kondensierte Flüssigkeit sich mit einer Geschwindigkeit von 2—5 Tr./sec niederschlägt. Die Destillation ist beendet, wenn das Wasservolumen im Meßrohr

konstant bleibt (nach etwa 1 Std). 2 Bestimmungen unterscheiden sich um nicht mehr als 2% ihres relativen Wertes.

[1] Chim. Analytique **41**, 198—199 (1959). Service Chimie de Centre d'Études et Recherches des Charbonnage (Frankreich). LISELOTT JOHANNSEN

Zur Bestimmung des Gasolingehaltes von Erdgas mit chromatographischer Trennung und Mikroverbrennung haben J. TÓTH und L. GRÁF[1] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Komponenten nach Adsorption getrennt und eine Komponente oder eine Gruppe der Komponenten verbrannt werden. Aus der Menge des gebildeten Wassers und Kohlendioxyds ergeben sich Art und Menge der Kohlenwasserstoffe. In Versuchen wurde die zulässige Gasgeschwindigkeit zu 0,6—0,7 ml/sec bestimmt. Um die Desorption der höheren Kohlenwasserstoffe zu beschleunigen, muß das Adsorbens erwärmt werden. Aus diesem Grunde kann Sauerstoff als Trägergas nicht verwendet werden, es wird gereinigte, trockene Luft benutzt. Zur Absorption von Wasser und Kohlendioxyd dienen mit Magnesiumperchlorat bzw. Ascarit gefüllte Pregl-Absorber. Bei der Verbrennung genügt die übliche Preglsche Füllung nicht, sie muß mit 30%igem Platinasbest ergänzt werden, die Bleidioxydfüllung ist wegen der praktisch stickstoffreien Kohlenwasserstoffe überflüssig. Für die Kohlenwasserstoffanalyse bewährte sich feinporiges Silicagel in einer Kolonne von 140 mm Länge und 7 mm ⌀, welche zwecks Desorption der höheren Kohlenwasserstoffe mit einem Heizdraht bis 200° C erhitzt wird. Soll nur eine Komponente bestimmt werden, beginnt die Verbrennung bei der mittels Interferometer oder Katharometer vorher festgestellten chromatographischen Welle. In diesem Fall ist $CH = 0{,}2729\,a + 0{,}1119\,b$ die Menge des Kohlenwasserstoffs in Milligramm, wenn a die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxyds und b die Menge des Wassers bedeuten. Die Art des Kohlenwasserstoffs ergibt sich aus dem C-H-Verhältnis. Mit der Mikroverbrennung sind auch die Kohlenwasserstoffe C_9—C_{10} erfaßbar und die Gasolinmenge G in Gramm je Kubikmeter errechnet sich aus $G = (272{,}9\,a + 111{,}9\,b)/c$, wenn c die Menge der Gasprobe in Milliliter ist. Der angegebene Apparat und die beschriebene Ausführung des Versuches ermöglichen die Bestimmung von 5—200 g/m³ aus einer Gasprobe von 100 ml mit einer Genauigkeit von ± 1—1,5%. Der Apparat wurde mit Benzol, i-Octan und Pentan geprüft.

[1] Magyar Kémiai Tolyóirat **65**, 324—328 (1959). [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Köolajbanyaszati Tud. Labor. Nagykanisza (Ungarn). J. PLANK

Die Bestimmung der Porphyrine in Rohpetroleum führt J. SANIK jr.[1] in Anlehnung an die Methode von S. GROENNINGS[2] durch, indem er sie mit Eisessig-Bromwasserstoff extrahiert und in Chloroform spektrophotometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Man gibt in einem Schliffkolben 50 g Rohpetroleum und je ein entsprechendes Volumen Benzol und Eisessig-Bromwasserstoff (Eisessig bei 0° C mit wasserfreiem Bromwasserstoff sättigen) zusammen und erhitzt am Rückfluß unter Rühren (magnetischer Rührer) 6 Std auf 45° C. Man bringt die Mischung in einen Scheidetrichter, der 75 g zerstoßenes Eis enthält, wäscht die Extraktionsapparatur mehrmals mit kleinen Mengen Benzol nach und gibt die Waschflüssigkeit ebenfalls in den Scheidetrichter. Dann läßt man bis zur sauberen Trennung der Phasen stehen. Man filtriert die rote wäßrige Lösung durch ein Wattefilter auf eine Filtrationskolonne, die Celite enthält (mesh-Zahl ist hier unwichtig, der Celite muß nur vor Gebrauch mit 20%iger Salzsäure gewaschen werden). Die ölige Schicht wird mit 25 ml 20%iger Salzsäure geschüttelt, um die letzten Reste der Porphyrine zu erfassen, dieser Extrakt ebenfalls auf die Kolonne gebracht und das Wattefilter mit einer kleinen Menge Salzsäure nachgewaschen. Die Filtration durch die Säule kann durch Anwendung erhöhten Drucks beschleunigt werden. Man fängt das Filtrat in

einem Scheidetrichter auf, wäscht die Säule mit kleinen Mengen Salzsäure nach und extrahiert die Porphyrine aus den vereinigten Lösungen mit 25 ml-Portionen Chloroform, bis die wäßrige Lösung nicht mehr rot ist. Der Chloroformextrakt wird 5 mal mit dem entsprechenden Volumen Wasser gewaschen, durch ein mit Chloroform befeuchtetes Wattefilter in einen 500 ml-Meßkolben filtriert und zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion wird in einem aliquoten Teil bei 500 nm gegen reines Chloroform gemessen, die Werte aus einer Eichkurve ermittelt. — Bei einem Porphyringehalt von 300 ppm beträgt die Standardabweichung 12 ppm.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 572—578 (1959). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). — [2] Groennings, S.: Analyt. Chemistry **25**, 938 (1953); vgl. diese Z. **146**, 389 (1955). Ursula Baumann

Die Bestimmung von Spuren organischen Stickstoffs in Petroleumfraktionen (0,1 ppm) nimmt E. C. Schluter jr.[1] vor. Die Stickstoffverbindungen werden an eine Silicagelsäule (100—200 mesh) adsorbiert. Dann wird die Adsorptionssäule in eine ter Meulen-Apparatur eingebaut, die Stickstoffverbindungen werden durch Erhitzen im Warmstoffstrom ausgetrieben und am Ni-Mg-Katalysator[2] zu Ammoniak reduziert. Das Ammoniak in der Vorlage wird entweder colorimetrisch mit Phenol-Hypochlorit nach E. D. Noble[3] oder acidimetrisch mit 0,01 n Salzsäure gegen Methylrot bestimmt. — Die verwendeten Apparaturen sind im Original ausführlich beschrieben und abgebildet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1576—1581 (1959). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA). — [2] Holowchak, J., G. E. C. Wear u. E. L. Baldeschwieler: Analyt. Chemistry **24**, 1754 (1952); vgl. diese Z. **141**, 75 (1954). (Dort auch Abbildung der Apparatur.) — King, R. W., u. W. B. M. Toukoner: Analyt. Chemistry **28**, 255 (1956); vgl. diese Z. **154**, 212 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1413 (1955); vgl. diese Z. **153**, 146 (1956). Margot Zimmermann

Über eine flammenphotometrische Methode zur Bestimmung von Blei und Mangan in Benzin berichten G. W. Smith und A. K. Palmby[1]. Die Verff. verwenden ein Beckman Modell 2400 DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz und Photomultiplier. Die Blei- und Manganintensitäten werden in einer Knallgasflamme gemessen, und zwar Blei bei 405,8 nm mit einer Spaltbreite von 0,03 mm und Mangan bei 403,3 nm mit 0,02 mm Spaltbreite. Die Standardproben werden durch Zumischen von Blei- bzw. Mangannaphthenat hergestellt. Die Verff. diskutieren Fehlermöglichkeiten und die Reproduzierbarkeit der Methode.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1798—1802 (1959). Ethyl Corp., Detroit, Mich. (USA). F. Rosendahl

Die Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin führen M. Brandt und R. H. Vanden Berg[1] durch komplexometrische Titration aus. Im salzsauren Auszug der Probe wird die organische Substanz oxydiert. Die Lösung des zurückbleibenden Bleisalzes in 200 ml Wasser wird mit 0,2 g Natriumkaliumtartrat versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak auf p_H 10 gebracht. Dann werden noch 5 ml Überschuß zugegeben, ferner 3 Tr. Kupfer-ÄDTA-Lösung (25 ml 0,2 n $CuSO_4$-Lösung + 25 ml 0,2 n ÄDTA-Lösung) und 8 Tr. PAN-Lösung (0,1 g in 100 ml Äthanol). Anschließend wird mit ÄDTA-Lösung (4,653 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ in 1000 ml Wasser, eingestellt gegen Bleinitrat) bei 90—100° C bis zum Umschlag nach Gelb titriert. Mit den Reagentien + 50 ml Isooctan wird ein Blindwert ermittelt. Das Wasser muß durch Ionenaustauscher gereinigt werden. — 10 Bestimmungen können in 4 Std ausgeführt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1921 (1959). Ethyl Corp. Detroit, Mich. (USA). G. Denk

Die Bestimmung von Lösungsmittelverunreinigungen, insbesondere von Methyläthylketon und Toluol, in Wachsen und Schmierölen durch Gaschromatographie beschreibt L. R. DURRETT[1]. Aus 10 g Probe können noch 0,002 Gew.-% Methyläthylketon und/oder 0,01 Gew.-% Toluol bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit werden an Eichgemischen ermittelt. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wird ein handelsüblicher Gaschromatograph verwendet. In einem Zylinder wird die zu untersuchende Probe auf 220° C erhitzt, die Verunreinigungen mit Helium (40 ml/min) 20 min ausgetrieben und in einem tiefgekühlten U-Rohr gesammelt. Von hier gelangen sie nach dem Aufheizen mit dem Trägergas auf die Trennsäule (3 m lang, 0,6 cm ⌀, Carbowax 22, auf Johns-Manville C-22 Firebrick, 30—60 mesh). Die Arbeitstemperatur beträgt 100° C, die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums 40 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1824—1825 (1959). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA).
D. JENTZSCH

Die gaschromatographische Bestimmung von Propadienspuren in Propen beschreiben E. BUA, P. MANARESI und L. MOTTA[1]. Bei der üblichen Arbeitsweise lassen sich noch 5 ppm bei einem Probenvolumen von 25 ml nachweisen. Bei einem Gehalt von 25 ppm wird eine Genauigkeit von $\pm 3\%$ erreicht. Noch 1 ppm ist nachweisbar, wenn nach dem ersten Trennen eine Anreicherung durch Kondensieren durchgeführt wird. — Es wurde ein Fraktometer 154 A (Perkin-Elmer Co.) benutzt. Die 2 m lange Säule (innerer Durchmesser 4,5 mm) war mit Firebrick C-22 (30—80 mesh) gefüllt, das mit Äthylenglykol + 30% Silbernitrat getränkt war. Die Arbeitstemperatur betrug 25 ± 0,1°C, Helium diente als Trägergas.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1910—1911 (1959). Soc. Montecatini, Istituto Ricerche Idrocarburi, Ferrara (Italien). D. JENTZSCH

Zur maßanalytischen Bestimmung kleiner Mengen Chlorid in Äthylenoxyd machen J. G. HANNA und H. M. SCHRAMM[1] mit Natronlauge alkalisch, verdampfen dann das Äthylenoxyd und titrieren anschließend das Chlor nach Volhard. Dabei wird nicht nur das anorganisch, sondern auch das locker gebundene organische Chlor, z. B. im Äthylenchlorhydrin, erfaßt, da diese Verbindung durch Natronlauge verseift wird. Die direkte Titration von Chlorionen im Äthylenoxyd gelingt nicht, da beim Ansäuern ein Teil reagiert (CH_2-O-CH_2 + HCl = CH_2OH-CH_2Cl) und dadurch der Analyse entzogen wird. — *Ausführung.* 50 ml Wasser von 0° C vermischt man mit 10 ml Äthylenoxyd, ebenfalls von 0° C und 10 ml 10 n Natronlauge, verflüchtigt das Äthylenoxyd im Dampfbad und kocht dann noch 5 min. Man säuert mit Salpetersäure (1:1) bis zum Umschlag von Kongopapier an, gibt noch 5 ml Überschuß hinzu, ferner 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung, kühlt auf 10° C ab und titriert mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung gegen Eisenammoniumalaun als Indicator zurück. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1821—1822 (1959). General Aniline & Film Corp., Linden, N. J. (USA). G. DENK

Geringe Mengen anorganischer Chloride in Äthylenglykol bestimmen J. G. HANNA und J. JURA[1] durch potentiometrische Titration mit 0,0005 n Silbernitratlösung in Isopropylalkohol mit einer Silberelektrode gegen die Kalomelbezugselektrode, bei der die KCl-Lösung durch eine gesätt. wäßrige Lösung von KNO_3 ersetzt ist. 1 ppm Chlorid kann mit einem Fehler von 0,03 ppm titriert werden. — *Ausführung.* 50 ml des Glykols mischt man mit 50 ml chloridfreiem Heptanol oder Octanol, gibt 2 Tr. konz. Salpetersäure hinzu und titriert mit 0,0005 n $AgNO_3$-Lösung, wobei man nach Zugabe von je 0,1 ml abliest und das Maximum ermittelt.

Mit 50 ml des Lösungsmittels und 50 ml Isopropylalkohol, dessen $AgNO_3$-Verbrauch ebenfalls titriert wird, bestimmt man einen Blindwert. Wenn die Elektrode nach längerem Gebrauch unempfindlicher wird, erneuert man die Kaliumnitratlösung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1820—1821 (1959). General Aniline & Film Corp., Linden, N. J. (USA). G. Denk

Zur Bestimmung von Stärke in pflanzlichem Material machen J. Trzebiński und L. Ehrenberg[1] sie durch Einwirkung von γ-Strahlen von etwa 500000 Rad, aus ^{60}Co stammend, löslich. Nach der Extraktion mit Wasser wird sie entweder colorimetrisch über den Jodkomplex oder nach der hydrolytischen Spaltung als Glucose bestimmt. Zucker und andere lösliche Substanzen müssen vor der Bestrahlung durch Äthanol entfernt werden. Das Verfahren eignet sich besonders für Serienanalysen. — *Arbeitsweise.* Man dehydratisiert das zerkleinerte Material durch Kochen mit Äthanol, wobei auch Chlorophyll, Zucker, Glucoside, Alkohole, Fette und Wachse gelöst und die Enzyme inaktiviert werden. Den Rückstand extrahiert man 2mal mit 75%igem und 1mal mit 80%igem Äthanol. Das trockene Produkt wird mit einer Kugelmühle in 4—5 Std fein zermahlen. Nach der Bestrahlung schlämmt man 200—500 mg mit 25 ml Wasser auf, gießt die Suspension in 150 ml kochendes Wasser, und kocht 30 min am Rückflußkühler. Durch einige Tropfen n-Octanol kann das Schäumen verhindert werden. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 250 ml, zentrifugiert und ermittelt die Extinktion des Jodkomplexes bei 590 nm. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **13**, 1075—1080 (1959). Univ. Stockholm (Schweden). G. Denk

Eine Methode zur schnellen Bestimmung der wesentlichen Bestandteile der Carotinoidextrakte von Blattgewebe beschreiben J. Friend und T. O. M. Nakayama[1]. Es handelt sich hauptsächlich um *Lutein*, *Violaxanthin* und *Neoxanthin*. Die chromatographische Trennung der beiden erstgenannten ist sehr schwierig und wegen der fast identischen Absorptionsspektren der Lösung dieser Substanzen in Petroläther ist eine direkte spektralphotometrische Bestimmung nicht möglich. Verff. gehen jedoch so vor, daß sie die Extinktion der Summe Lutein + Violaxanthin messen, dann 1 Tr. konz. Salzsäure zusetzen und 10 min wirken lassen, wodurch Violaxanthin in Auroxanthin übergeführt wird (das andere Absorptionsmaxima besitzt) und anschließend nochmals messen; dadurch kann die Konzentration beider Substanzen berechnet werden. Die vorgeschlagene Methode ist auf $\pm 2\%$ genau. — *Arbeitsweise.* Man füllt die Chromatographiesäule (15 $\times$ 1,8 cm) bis zu einer Höhe von 6 cm mit einem Gemisch von MgO und Celite 545 (2:1) und gibt darauf noch 1 cm hoch wasserfreies Na_2SO_4. Man befeuchtet die Säule mit Petroläther (KP 40 bis 60° C) und gibt die Pigmentlösung darauf. Diese wird bereitet, indem man bis zu 1 g Blattgewebe mit 40—60 ml Aceton extrahiert und dieses mit Hilfe einer halbgesätt. Ammoniumsulfatlösung in 20 ml Petroläther überführt[2]. Von der Säule eluiert man nacheinander die einzelnen Substanzen mit Petroläther, der folgende Mengen an Aceton enthält: α-Carotin 2%; β-Carotin 5%; Violaxanthin + Lutein 20%; Neoxanthin 40—50%. Man muß darauf achten, daß die letzte Fraktion nicht mit Chlorophyll verunreinigt wird (durch kalte Verseifung kann dieses entfernt werden). Den Gehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt man spektralphotometrisch bei folgenden Wellenlängen: α-Carotin ($E^{1\%}_{1\,cm} = 2700$) 443 nm; β-Carotin ($E^{1\%}_{1\,cm} = 2500$) 448 nm; Neoxanthin ($E^{1\%}_{1\,cm} = 2270$) 437 nm. Die Fraktion Violaxanthin + Lutein mißt man nach der Behandlung mit Salzsäure (1 Tr. konz. Salzsäure 10 min) bei 400 und 472 nm (eine weitere Messung bei 442 nm vor der

Hydrolyse kann zur angenäherten Berechnung des Gesamtgehaltes an Violaxanthin + Lutein dienen, wenn $E_{1\,cm}^{1\,\%} = 2500$ ist). Der Gehalt an Violaxanthin ist dann $E_{400} - 0{,}448 \cdot E_{472}/0{,}211$ µg/ml und der Gehalt an Lutein: $E_{472} - 0{,}086 \cdot E_{400}/0{,}219$ µg/ml.

[1] Analyst **84**, 654—655 (1959). Low. Temp. Res. Sta., Cambridge (England). — [2] Booth, V. H.: Analyst **84**, 464 (1959); vgl. diese Z. **174**, 301 (1960).

Johanna Sepp

Über die Messung des p_H-Wertes von Fasermaterial berichtet A. Agster[1]. Bisher wurden zur p_H-Messung folgende Verfahren angewendet: 1. Messung durch Aufdrücken von Indicatorpapier, 2. Messung des wäßrigen Extraktes, und zwar a) mit Indicatorpapier und b) elektrometrisch mit dem p_H-Meßgerät, 3. Messung mit der Berührungselektrode. Die Werte, die man im Extrakt mißt, sind zwar gut reproduzierbar, sie entsprechen aber nicht dem wirklichen p_H-Wert, da durch die Verdünnung (Flottenverhältnis bei dem Standardverfahren 1:50) bei sauren Lösungen der p_H-Wert höher, bei alkalischen Lösungen tiefer ausfällt. Es können im ungünstigsten Fall Differenzen bis zu 2 Einheiten entstehen. Im stark sauren und stark alkalischen Medium sind die Fehler am größten. Die Werte, die man durch Aufdrücken von Indicatorpapier oder einer Elektrode erhält, sind meist richtiger. Sie streuen aber stark und sind schlecht reproduzierbar, da sie stark von dem angewendeten Druck sowie von der Art und der Ausrüstung des Gewebes (Saugfähigkeit) abhängen. Verff. schlagen ein sogenanntes Extrapolationsverfahren vor. Sie messen wie beim Standardverfahren im wäßrigen Extrakt mit der Glaselektrode, aber in verschiedenen Flottenverhältnissen und extrapolieren dann auf die Verdünnung 1:0. Dadurch wird der Verdünnungsfehler ausgeschaltet, und man bekommt exakte Werte. An einem mit 0,1 n Schwefelsäure imprägnierten Gewebe aus Baumwolle werden mit den einzelnen Methoden folgende Werte gemessen: Extrapolationsverfahren: p_H 1,6; Berührungselektrode: 1,7; Aufdrücken von Indicatorpapier: 2,0; Extrakt gemessen mit Glaselektrode (Standardverfahren): 2,8; Extrakt gemessen mit Indicatorpapier: 3,9. — *Ausführung des Extrapolationsverfahrens.* 2 g lufttrockenes Fasermaterial werden in einen Schliffkolben aus resistentem Glas eingewogen und bei einem Flottenverhältnis von 1:5 mit 10 ml, bei 1:10 mit 20 ml, bei 1:20 mit 40 ml, und bei 1:50 mit 100 ml dest. Wasser versetzt. Man schwenkt gut um und schüttelt dann 1 Std auf der Schüttelmaschine oder alle 10 min von Hand. Bei dem sehr kurzen Flottenverhältnis 1:5 muß die Flüssigkeit nach der Extraktion ausgepreßt werden. Das verwendete Wasser soll einen p_H-Wert von 5—6,5 haben. Der Schliffkolben muß vor der ersten Benutzung mit Wasser gut ausgekocht und ausgedämpft werden.

[1] Melliand Textilber. **40**, 1448—1451 (1959). Dtsch. Forschungsinst. Textilindustrie, Reutlingen-Stuttgart.

Margot Zimmermann

Massenspektrometrie hochmolekularer Verbindungen. R. A. Brown, D. J. Skahan, V. A. Cirillo und F. W. Melpolder[1] berichten über praktische Erfahrungen bei der *massenspektrometrischen Gruppenanalyse von hochmolekularen Verbindungen* mit einem modifizierten CEC-Massenspektrometer, Modell 21—103 A. An Hand von 12 Tabellen werden die Analysen von *Propylen-Polymeren* (C_9—C_{15}), *alkylierten Benzolen* (C_{18}—C_{24}) und von *paraffinischen Wachsen* (C_{14}—C_{36}) eingehend erläutert und für die *Wachsanalyse* ausführliche Koeffizientenschemas angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1531—1538 (1959). The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa. (USA).

F. Aulinger

Die papierchromatographische Trennung von Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat Polystyrol, Celluloseacetat und Polyvinylbutyrat gelingt nach W. J. LANGFORD und D. J. VAUGHAN[1] durch zweidimensionale Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1. In der 1. Richtung verwendet man Methylisobutylketon, in 2. Richtung ein Gemisch aus Methylisobutylketon und Methanol als Fließmittel. Die an der Luft getrockneten Chromatogramme werden durch Besprühen mit einer Mischung aus gleichen Teilen B.D.H.-Indicator und Wasser sichtbar gemacht.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 564—565 (1959). Tufnol Ltd., Wellhead Lane, Perry Barr., Birmingham (England). H. GARSCHAGEN

Zur Trennung von Polyvinylchlorid(I) und Polyvinylacetat(II) ziehen W. J. LANGFORD und D. J. VAUGHAN[1] chromatographische Verfahren heran. So ist eine Trennung an einer Säule mit Aktivkohle und mit Methylisobutylketon als mobiler Phase möglich. Zuerst wird I eluiert, nach 1 Std II. Zur papierchromatographischen Trennung eignet sich Whatman-Papier Nr. 4 als stationäre Phase und Methylisobutylketon als mobile Phase. Nach einer Laufzeit von 45 min erfolgt der Nachweis durch Besprühen mit B.D.H.-Universalindicator-Wasser (1:1). Der R_f-Wert von I beträgt 0,985, der von II Null. Die Methode wird nicht als Analysenverfahren empfohlen, sondern als Mittel zur raschen Trennung von Polymermischungen.

[1] Nature (London) **184**, 116—117 (1959). Tufnol Ltd., Perry Barr, Birmingham (England). G. KAINZ

Zur Analyse von Äthylen-Propylen-Kopolymerisaten setzt die Infrarotbestimmung der Methylgruppen im 7,26 μ-Band ein geeignetes Lösungsmittel voraus, das es nicht immer gibt. E. BUA und P. MANARESI[1] empfehlen daher die Pyrolyse einer abgewogenen 0,01 g-Probe unter genau einzuhaltenden Bedingungen (5 min bei 520° C, bis auf 470° C absinkend; die Einrichtung ist im Original genau beschrieben) in einem evakuierten Probenröhrchen. Nach 30 min Abkühlzeit wird das Röhrchen direkt mit dem Einlaßsystem des Massenspektrometers (Consolidated Typ 21-103 B) verbunden und der Inhalt analysiert. Setzt man den Peak der m/e 26 = 100, so steigen mit wachsendem Propylengehalt die Peakhöhen der Massen 27, 39—43, 55 und 56 im Verhältnis zur Peakhöhe der Masse 26 an. Zur Berechnung wird eine empirische Formel mitgeteilt, in die die relativen Peakhöhen der eingeklammerten Massenzahlen einzusetzen sind. [(26) = 100].

$$R = \frac{(26)}{(16) + (42) - (70) - (84)}$$

Für die verschiedenen R-Werte zwischen 0,38 und 0,70 (für 90 Mol-% bzw. 23 Mol-% Propylen) wird eine empirische Eichkurve aufgestellt, die an verschiedenen Mischungen erprobt wurde. Die Methode erlaubt die Bestimmung des Propylengehaltes bis auf ± 2% Die Reproduzierbarkeit ist gut. Bei 10 Bestimmungen innerhalb von 3 Monaten schwankte der R-Wert zwischen 0,50 und 0,51. Da eine zeitraubende Berechnung nicht erforderlich ist, ist der Zeitbedarf für eine Analyse gering.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2022—2024 (1959). Società Montecatini, Inst. Ric. Idrocarburi, Ferrara (Italien). J. RASCH